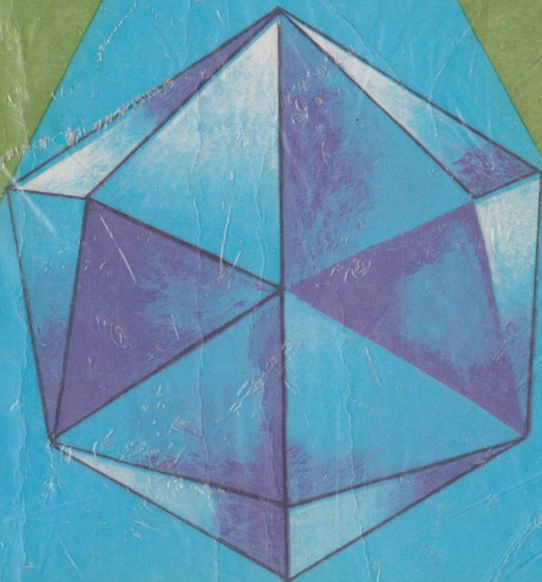


**Stefan Sękowski**



# Rozmaitości chemiczne

CHEMIA DLA CIEBIE

Stefan Sękowski

# Rozmaitości chemiczne

Wydanie pierwsze



Warszawa 1991
WYDAWNICTWA SZKOLNE I PEDAGOGICZNE

Opracowanie graficzne
*Katarzyna Potkańska*

Redaktor
*Michalina Jędraszko*

Redaktor techniczny
*Bożena Widłaszewska*

Korektor
*Ewa Wrońska-Kiossowska*

Książka pomocnicza dla ucznia.





ISBN 83-02-04064-9



## ZAMIAST WSTĘPU

*Nie wiem dokładnie, czy jesteś długoletnim, czy też dopiero po raz pierwszy, Czytelnikiem książeczek należących do serii „Chemia dla Ciebie". W każdym razie*

*obracasz tę książeczkę niezdecydowanie w dłoniach i zastanawiasz się, o czym też ona jest.*

*Odpowiem Ci. Jak zawsze w tej serii książka jest poświęcona chemii i różnym doświadczeniom łatwym do wykonania nawet w zwykłych warunkach amatorskich. Właśnie takie łączenie przyjemnego z pożytecznym jest już tradycją naszej serii.*

*- Aha, rozumiem, chcesz konkretnie wiedzieć, czym będziemy się tym razem zajmowali?*

*Nie bądź taki leniwy, mój drogi, i zajrzyj do spisu rozdziałów umieszczonego na końcu książki.*

*Tak, szkło wodne, tanina, miód, bielenie, cyna, utlenianie anodowe, będą tematem naszych rozmów i również naszych doświadczeń.*

*– Ale dlaczego właśnie tym pierwiastkom, związkom, mieszaninom czy procesom jest poświęcona ta książeczka? – pytasz.*

*O, o tym zdecydowałeś Ty i Twoi koledzy.*

*Stało się tak, ponieważ coraz częściej korzystam z listów Twoich i Twoich kolegów. I tak dowiaduję się, że interesujesz się szkłem wodnym, kolega ma taninę i chce wykonać z nią jakieś doświadczenie, jeszcze ktoś inny pragnie więcej wiedzieć na przykład o miodzie i jego badaniach.*

*Każdy z podanych tematów jest ciekawy, ale trudno takiemu miodowi poświęcić całą książkę. Byłaby może dla niektórych nudna.*

*Oczywiście, że o miodzie napisano już i to niejedną książkę, ale są one przeznaczone dla fachowców, a nie dla chemików amatorów eksperymentu.*

W książeczkach z serii „Chemia dla Ciebie" niezbyt wiele miejsca poświęca się różnym tematom, a zainteresowanych pogłębieniem wiedzy odsyła się do literatury fachowej.

Podobnie jest z naszymi tematami, to jest szkłem wodnym, czy też ciekawymi procesami chemicznymi zachodzącymi na anodzie albo podczas bielenia.

Oczywiście Twoje listy dostarczyłyby tematów do napisania opasłych tomów, tyle w nich ciekawości na najprzeróżniejsze tematy. Cóż, kiedy moim zadaniem jest przesianie proponowanych tematów przez kilka sitek. Na jednym zatrzymują się te zagadnienia, które są zbyt teoretyczne i interesowałyby tylko wąską grupę chłopców. W następnej kolejności odpada to, co jest zdecydowanie niebezpieczne. Jestem też zmuszony oddzielić reakcje chemiczne wymagające skomplikowanej aparatury.

Kupka listów maleje. Wybieram z niej w końcu listy z takimi tematami, do których mam nadzieję, że dostaniesz choć część koniecznych odczynników. Już sobie wyobrażam, że i tak znów nadejdą listy z pytaniami, gdzie co można kupić, ale trudno – gdzieś przecież trzeba wyznaczyć granicę i w końcu zabrać się do pracy.

No, ale zagadałem się o kulisach i dziejach naszych spotkań w książeczkach z serii „Chemia dla Ciebie", a tu już najwyższy czas, aby przejść do spraw bieżących.

Czekają nas długie rozmowy często przeplatane doświadczeniami. Część z nich będzie łatwa i całkowicie bezpieczna, ale czasami będziemy też posługiwać się i substancjami żrącymi, palnymi, jak też nieobojętnymi dla zdrowia.

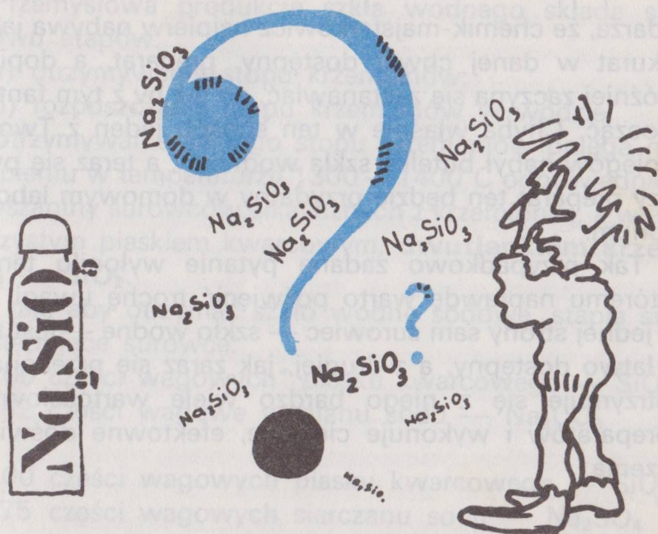
*Ja wiem, że jesteś miłośnikiem eksperymentu, i niezmiennie wyznaję pogląd, że nic tak nie utrwala i nie wzbogaca wiedzy, jak samodzielnie wykonane doświadczenia. Ale nie ukrywam, że doświadczenia chemiczne niosą ze sobą zawsze pewien element ryzyka. Przez staranną i dokładną pracę musisz ten element ryzyka sprowadzić do minimum. Jeśli nie uczysz się jeszcze chemii albo nie masz w szkole warunków do przeprowadzania doświadczeń, to kto ma Ci pomóc zdobyć podstawowe wiadomości praktyczne, jak zachować się przy chemicznym stole. Nie ma takiego. A zagniewanych i skorych do rozliczania Ciebie z uczynionych szkód nie trzeba szukać.*

*Sytuacja Twoja nie jest łatwa. Dlatego doceń praktyczne wskazówki, jakie znajdujesz w naszych książeczkach. Jeśli wykonujesz pewną czynność pierwszy raz, albo po raz pierwszy masz do czynienia z jakimś odczynnikiem, pracuj powoli, koncentruj się, obserwuj. Pamiętaj, pośpiech jest dobry tylko przy łapaniu pcheł.*

*Czy płyta pilśniowa leży już na miejscu przeznaczonym do doświadczenia ? Czy wszystko jest już przygotowane – sprzęt, odczynniki, notes?*

*Sądzę, że pamiętasz o fartuchu ochronnym, albo innym na ten cel odłożonym ubraniu.*

*Jeśli tak, to możemy przystąpić do rozmów przy stole laboratoryjnym.*




## 1. SZKŁO WODNE W DOMU I W LABORATORIUM

Impulsem do zajęcia się w tej książeczce szkłem wodnym było pytanie jednego z Twoich kolegów, a mianowicie:

— Co też ciekawego albo praktycznego można wykonać, mając ten półprodukt?

Z naszej długoletniej praktyki i przeprowadzanych doświadczeń dobrze wiemy, że „rasowy" chemik amator nie przepuści nigdy okazji wzbogacenia swego zbioru o jeszcze jeden preparat czy odczynnik. Często się więc

zdarza, że chemik-majsterkowicz najpierw nabywa jakiś, akurat w danej chwili dostępny, preparat, a dopiero później zaczyna się zastanawiać, co też by z tym fantem począć. Chyba właśnie w ten sposób jeden z Twoich kolegów nabył butelkę szkła wodnego, a teraz się pyta, czy preparat ten będzie przydatny w domowym laboratorium.

Tak przypadkowo zadane pytanie wyłoniło temat, któremu naprawdę warto poświęcić trochę uwagi. Bo z jednej strony sam surowiec — szkło wodne — jest tani i łatwo dostępny, a z drugiej, jak zaraz się przekonasz, otrzymuje się z niego bardzo wiele wartościowych preparatów i wykonuje ciekawe, efektowne doświadczenia.

***Zaczniemy od rodowodu***

Na ogół dostępny w sprzedaży preparat o nazwie szkło wodne (zwyczajowo zwany „szklaną wodą") stanowi żółtawą lub zielonkawą, mętną, gęstą ciecz o dużej lepkości. Związek ten na przełomie XVIII i XIX wieku otrzymał i przebadał chemik niemiecki Johan Fuchs (1774 — 1856) działający wówczas w Monachium.

Z punktu widzenia chemicznego szkło wodne jest wodnym roztworem **krzemianu sodu — $Na_2SiO_3$, krzemianu potasu — $K_2SiO_3$** lub mieszaniną obu tych krzemianów z dodatkiem **wodorotlenków sodu — NaOH** lub **potasu — KOH.**

Przemysłowa produkcja szkła wodnego składa się z dwu etapów:

a) otrzymywanie stopu krzemianów;

b) rozpuszczanie stopu krzemianów w wodzie.

Otrzymywanie samego stopu krzemianów polega na stopieniu w temperaturze 1300 – 1400°C odpowiedniej mieszaniny surowców alkalicznych z krzemionką, a więc z czystym piaskiem kwarcowym, **dwutlenkiem krzemu — $SiO_2$.**

I tak, aby otrzymać szkło wodne sodowe, stapia się następujące surowce:

100 części wagowych* piasku kwarcowego – $SiO_2$

52 części wagowe węglanu sodu – $Na_2CO_3$

lub

100 części wagowych piasku kwarcowego – $SiO_2$

75 części wagowych siarczanu sodu – $Na_2SO_4$

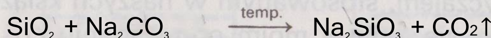
8 części wagowych sproszkowanego węgla drzewnego.

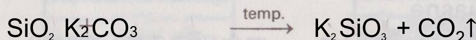
Z kolei, w celu otrzymania szkła wodnego potasowego, stapia się takie surowce jak:

100 części wagowych piasku kwarcowego – $SiO_2$

50 części wagowych węglanu potasu – $K_2CO_3$

Zachodzące podczas stapiania najważniejsze reakcje chemiczne możesz zapisać w następujący sposób:




---

* Obecnie częściej spotyka się określenie procent masowy.

Zadajesz pytanie:

— Czy otrzymany stop zawiera jako główny składnik krzemian sodu lub krzemian potasu? Tak, masz rację.

Aby zapobiec późniejszej hydrolizie krzemianów podczas rozpuszczania ich w wodzie, stop zawiera jeszcze kilka procent wolnych alkaliów, tj. NaOH lub KOH.

Teraz następuje druga faza produkcji, to jest otrzymywanie wodnego roztworu krzemianów. Ponieważ zarówno krzemian sodu jak też i krzemian potasu w zwykłych warunkach są w wodzie bardzo trudno rozpuszczalne, sproszkowany stop krzemianów poddaje się w odpowiednich bębnach lub kolumnach działaniu przegrzanej pary wodnej pod ciśnieniem 0,3 — 0,5 MPa (3 — 5 atmosfer). W tych warunkach powstają wodne roztwory odpowiednich krzemianów bądź też ich mieszaniny.

Z Twojej miny widzę, że jesteś zmartwiony. Rozumiem. Domowe wytwarzanie szkła wodnego zostało wykluczone. Ale na szczęście, jest ono łatwo dostępne.

Roztwory szkła wodnego zawierają 30 — 50% krzemianów. Stosunek $SiO_2$ do $Na_2O$ lub $K_2O$ wynosi jak 2 — 4 do 1. Barwa zakupionego szkła wodnego jest różna — od żółtej do zielonkawej i pochodzi od obecnych zawsze w piasku kwarcowym zanieczyszczeń, głównie związków żelaza.

Starym zwyczajem, stosowanym w naszych książeczkach, wtrącasz się, gdy w moim opowiadaniu coś jest dla Ciebie niejasne.

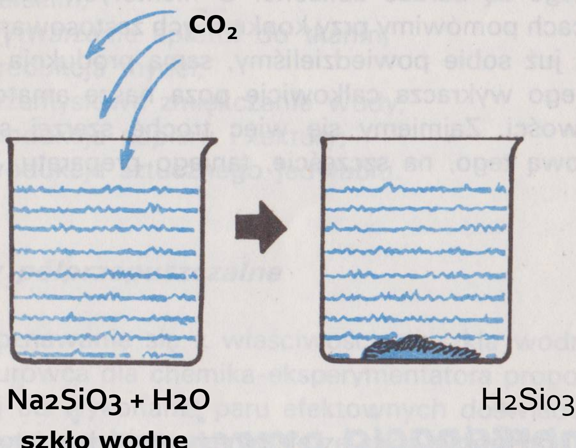
— Nie bardzo rozumiem — mówisz tym razem — co oznacza to 2 — 4 do 1 w szkle wodnym.

Podałem to skrótowo, może rzeczywiście niezbyt jasno.

Otóż w dobrym szkle wodnym musi być zachowana odpowiednia proporcja między krzemionką – $SiO_2$ a tlenkiem sodu – $Na_2O$ lub potasu – $K_2O$. I tak na dwie do czterech części wagowych $SiO_2$ musi przypadać nie mniej niż jedna część wagowa $Na_2O$ lub $K_2O$.

W praktyce, w zakładach produkujących szkło wodne analitycznie oznacza się $SiO_2$ zawarte w krzemianach $Na_2SiO_3$ lub $K_2SiO_3$ oraz $Na_2O$ lub $K_2O$ zawarte zarówno w tych krzemianach jak też obecne w szkle wodnym w postaci NaOH i KOH.

Gotowe szkło wodne jest gęstą, lepką cieczą o silnie alkalicznym odczynie. **Musisz zapamiętać,** że roztwory szkła wodnego pod wpływem **$CO_2$,** na przykład z powietrza, mętnieją i zaczyna się wytrącać nieod-



przemysłowe zmiękczanie wody

wracalny żel **kwasu krzemowego** — $H_2SiO_3$. Tak samo dodanie do szkła wodnego mocnych kwasów mineralnych powoduje wytrącanie się żelu kwasu krzemowego — $H_2SiO_3$, który następnie przechodzi w **uwodniony żel krzemionkowy — $SiO_2$.** Reakcję tę wykorzystuje się do otrzymywania doskonałego preparatu suszącego, a więc żelu krzemionkowego znanego powszechnie pod nazwą ***silica gel.*** Z kolei roztwory soli metali dodane do szkła wodnego wytrącają nierozpuszczalne osady krzemianów odpowiednich metali. Związki te odznaczają się ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi, jak na przykład półprzepuszczalność. Wykorzystamy to do wielu ciekawych doświadczeń.

W sprzedaży detalicznej spotykamy najczęściej szkło wodne sodowe lub szkło wodne sodowopotasowe. Właściwości i zastosowanie obu tych odmian szkła wodnego są bardzo zbliżone. O niektórych istotnych różnicach pomówimy przy konkretnych zastosowaniach.

Jak już sobie powiedzieliśmy, sama produkcja szkła wodnego wykracza całkowicie poza nasze amatorskie możliwości. Zajmiemy się więc trochę szerzej stroną użytkową tego, na szczęście taniego preparatu.

wytwarzanie apretur do tkanin

wytwarzanie środków suszących

impregnacja przeciwogniowa drewna i tkanin

***Zastosowanie szkła wodnego***

Jest ono tak szerokie i różnorodne, że wymienię tylko w telegraficznym skrócie dziedziny najważniejsze w kolejności istotnej dla Ciebie.
Są to:

1) doświadczenia ciekawe i efektowne, a stosunkowo łatwe do przeprowadzenia;
2) wytwarzanie środków suszących;
3) impregnacja przeciwogniowa drewna, materiałów drewnopochodnych i tkanin;
4) wytwarzanie specjalnych farb krzemianowych;
5) wytwarzanie specjalnych klejów krzemianowych;
6) wytwarzanie specjalnych kitów krzemianowych;
7) konserwacja jaj;
8) utrwalanie barwników w przemyśle farbiarskim i drukarskim;
9) wytwarzanie apretur do tkanin;
10) produkcja mydeł;
11) przemysłowe zmiękczanie wody;
12) produkcja papieru i tektury;
13) produkcja sztucznego jedwabiu.

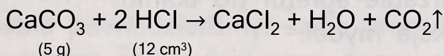
***Błony półprzepuszczalne***

Zapoznawanie się z właściwościami szkła wodnego jako surowca dla chemika-eksperymentatora proponuję zacznij od wykonania paru efektownych doświadczeń. Ich istotą będzie tworzenie się ze szkła wodnego i roz-

tworów soli różnych metali błon półprzepuszczalnych. Błony takie, jak na przykład skórki owoców i warzyw, błonki jaj, odznaczają się ciekawą właściwością. Mianowicie są jak gdyby bardzo gęstymi sitami, przez oczka których mogą się przedostawać tylko maleńkie cząsteczki wody. Cząsteczki natomiast innych związków, z racji znacznie większych rozmiarów, są przez takie błony zatrzymywane.

Czy jesteś już gotów do naszego pierwszego doświadczenia ?

Do półlitrowego* słoja wlej 200 $cm^3$ szkła wodnego, dodaj 200 $cm^3$ świeżo przegotowanej, letniej wody i całość dokładnie wymieszaj. Następnie do słoja wrzuć jeden (podkreślam – dosłownie jeden) kryształek chlorku wapnia – $CaCl_2$. Ten ostatni związek możesz łatwo otrzymać z kredy i kwasu solnego, zgodnie z równaniem reakcji:



$$\underset{(5\ g)}{CaCO_3} + \underset{(12\ cm^3)}{2\ HCl} \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Po czym trzeba odparować wodę na parowniczce lub szkiełku zegarkowym.

Wracamy do słoja. Po wrzuceniu kryształka $CaCl_2$ obserwuj bacznie, co się będzie działo.

Oto po 1–2 min kryształek pokryje się mleczną błonką i cały zacznie jakby pęcznieć. Następnie z błonki poczną wyrastać pęcherzykowate macki. Macki te będą

---

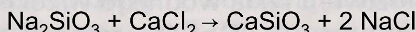
*Według układu SI jednostką objętości jest 1 $dm^3$; 1$dm^3$ = 1l.

wystrzeliwać i rosnąć w oczach. Po 20 — 30 min w słoiku powstanie z małego kryształka coś na kształt fantastycznej rośliny.

Już z samego podtytułu wiesz, że zasadniczą rolę w tym doświadczeniu odgrywa właśnie błona półprzepuszczalną.

— No dobrze — pytasz niecierpliwie — ale jaka jest rola tej błonki w wykonanym doświadczeniu ?

Popatrz tylko. Gdy wrzucisz do roztworu szkła wodnego kryształek chlorku wapnia — $CaCl_2$, rozpoczyna się natychmiast reakcja podwójnej wymiany, w wyniku której powstaje nierozpuszczalny związek, to jest krzemian wapnia — $CaSiO_3$, i dobrze rozpuszczalny chlorek sodu — NaCl:



$$Na_2SiO_3 + CaCl_2 \rightarrow CaSiO_3 + 2\ NaCl$$

Zastanów się teraz, gdzie mógł się wytworzyć ten nierozpuszczalny krzemian wapnia.

— Tylko na powierzchni kryształka chlorku wapnia — odpowiadasz.

Tak, masz rację. Tylko na jego powierzchni.

A więc wokół kryształka $CaCl_2$ tworzy się cieniutka błonka nierozpuszczalnego krzemianu wapnia. Na tym jednak nie koniec. Błonka ta, podobnie jak skórka pomidora czy błonka jajka, jest w swoisty sposób porowata. Jej pory są bardzo maleńkie, tak maleńkie, że mogą się przecisnąć przez nie tylko równie małe cząsteczki wody. Natomiast cząsteczki krzemianu sodu ani chlorku wapnia przez pory te już nie przejdą. Taką właśnie błonkę, przez którą może przejść tylko woda, jak

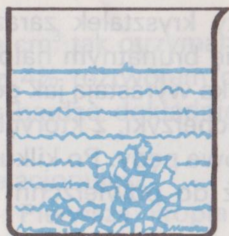
Ci już mówiłem, nazywamy błoną półprzepuszczalną. Reszty już się łatwo domyślisz sam.

Oto zgodnie z prawem wyrównywania się stężeń, przez błonkę od strony szkła wodnego do kryształka przenikają cząsteczki wody. Wobec tego błonka się napina, pęcznieje, wreszcie pęka, bo nie wytrzymuje ciśnienia. Gdy pęknie, wylewa się z niej odrobinę roztworu chlorku wapnia powstałego pod błonką, który w zetknięciu się ze szkłem wodnym tworzy natychmiast nową półprzepuszczalną błonkę z krzemianu wapnia. Przez błonkę tę znowu przenika woda i historia się powtarza.

Tym razem za pomocą szkła wodnego postaramy się „wyhodować" barwne, rosnące dziwy!

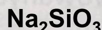
Jeżeli do roztworu szkła wodnego wrzucisz kryształek siarczanu kobaltu — $CoSO_4$, rosnący twór będzie różowy, gdy wrzucisz kryształek siarczanu żelaza(II) — $FeSO_4$ — brunatny, gdy siarczanu niklu — $NiSO_4$ — zielony. Wszystkie te związki, jak również chlorek manganu(II) — $MnCl_2$, reagując ze szkłem wodnym wytwarzają nierozpuszczalną błonkę półprzepuszczalną. Tak więc do doświadczeń możesz użyć któregokolwiek z tych związków.

Na początek opisałem Ci doświadczenie z chlorkiem wapnia, bo on najlepiej rozpuszcza się w wodzie, a tym samym nasze dziwy rosną najszybciej. Wymienione następnie związki metali: kobaltu, żelaza, niklu, manganu, miedzi są już w wodzie znacznie mniej rozpuszczalne od $CaCl_2$, a tym samym barwne stwory rosną trochę wolniej.



**„ Nasiona "
do podwodnej hodowli**




Jeżeli zechcesz, możesz do roztworu wrzucić parę kryształków związków różnych metali, a wtedy otrzymasz dziwy mieniące się barwami tęczy. **Pamiętaj** tylko — aby doświadczenie z hodowlą dziwów się udało, użyty związek metalu musi być rozpuszczalny w wodzie. I dlatego siarczany: miedzi(II) — $CuSO_4$, żelaza(II)— $FeSO_4$ czy kobaltu(II) — $CoSO_4$ doskonale się do tego nadają, a siarczki czy tlenki tych metali, jako w wodzie nierozpuszczalne, do tego rodzaju doświadczeń są bezużyteczne.

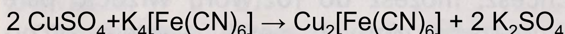
Jeżeli skończyłeś już opisaną serię doświadczeń, posprzątałeś po sobie i opisałeś je w swoim dzienniku, mam dla Ciebie następną porcję atrakcji.

W 250 $cm^3$ destylowanej wody rozpuść 10 g **siarczanu miedzi(II) — $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$.** Roztwór ten przesącz i wlej do czystego słoja. Powinien być zupełnie klarowny i mieć barwę niebieską. Następnie do tego samego słoja wrzuć kryształek związku o nazwie **żelazocyjanek potasu** — **$K_4[Fe(CN)_6]$,** Żelazocyjanek po-

tasu tworzy żółte kryształy. Żółty kryształek zaraz po wrzuceniu do roztworu pokryje się brunatnym nalotem. Mija jeszcze chwila i oto z kryształka wyrastają jak gdyby kiełki. Tworzą je przezroczyste pęcherzyki, z których raz po raz strzelają w górę coraz to nowe pędy. Po kilkunastu minutach rośliny dochodzą aż do powierzchni roztworu.

— Czy mechanizm wzrostu obserwowanych teraz niby-roślinek jest taki sam, jak i poprzednio? — pytasz.

Tak, bo w wyniku reakcji siarczanu miedzi(II) z żelazocyjankiem potasu



$$2\,CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 2\,K_2SO_4$$

powstaje dobrze rozpuszczalny **siarczan potasu** — **$K_2SO_4$** i nierozpuszczalny **żelazocyjanek miedzi (II) — $Cu_2[Fe(CN)_6]$,** Ten ostatni związek tworzy błonę półprzepuszczalną otaczającą szczelnie kryształek wrzucony do roztworu. Dalej jest już wszystko jasne. Półprzepuszczalną błona wskutek przenikania przez nią wody napina się i pęka. Wylany roztwór żelazocyjanku potasu reaguje natychmiast z roztworem siarczanu miedzi(II), tworząc nową błonę półprzepuszczalną.

Ostatnie doświadczenie możesz przeprowadzić jeszcze inaczej, a mianowicie:

Do naczynia z 4% wodnym roztworem **chlorku amonu — $NH_4Cl$** wkraplasz stężony roztwór cukru, zawierający nieznaczną domieszkę **żelazocyjanku potasu** — **$K_4[Fe(CN)_6]$.** Roztwór taki sporządzasz następująco: w 30 cm$^3$ gorącej wody rozpuść 2 — 3 kryształki żelazocyjanku potasu, po czym wsyp 3 kopiaste łyżki cukru.

Kilka $cm^3$ tak otrzymanego roztworu wkraplaj do naczynia z 4% roztworem chlorku amonu. Proszę, obserwuj teraz bardzo dokładnie zachodzące zjawiska i opisz mi je.

Relacjonujesz:

— Pierwsza kropla opada na dno, ale jeszcze po drodze zaczyna kiełkować i rosnąć, aby po paru minutach przyjąć kształt, chyba, kaczanu kukurydzy.

Bardzo dobrze. Kształty, jakie przybierają nasze pseudoroślinki, są tak fantastyczne i oryginalne, że aż prosiłoby się je jakoś utrwalić, może sfotografować. Przemawia za tym również i ich ogromna kruchość. Wystarczy tylko silniejszy ruch naczynia, a cała plantacja ulega zniszczeniu.

W dowolnym naczyniu namocz w wodzie na noc 2 — 3 łyżki żelatyny spożywczej. Następnego dnia spęczniałą żelatynę zalej 250 $cm^3$ wody, całość ogrzej do 60°C, aby się rozpuściła i rozpuść w niej, tak jak poprzednio, 10 g siarczanu miedzi(II). Gdy roztwór przelany do słoja już ostygnie, wrzuć 1 —2 małe żółte kryształki żelazocyjanku potasu.

Po około 30 min nasza nowa hodowla zostanie utrwalona w krzepnącym roztworze żelatyny. Szczególnie efektownie wygląda taka plantacja oglądana pod światło.

A oto jeszcze jeden, tym razem „podziemny", sposób plantacji chemicznej.

Przede wszystkim postaraj się o małe ilości **siarczanu miedzi(II) — $CuSO_4$, siarczanu żelaza(II) — $FeSO_4$, siarczanu niklu(II) — $NiSO_4$, siarczanu**

**kobaltu(II) — $CoSO_4$ i siarczanu magnezu(II) — $MgSO_4$.**

Po 1 g każdego z wymienionych związków zmieszaj z 3 g cukru, utrzyj oddzielnie w moździerzyku, a po bardzo lekkim nawilżeniu staraj się uformować maleńkie kulki.

Stop! — mój drogi. Przerwij pracę.

Dziwisz się, że opóźniam uzyskanie nowego pięknego efektu?

Przerwałem po prostu Twoją bezmyślnie pospieszną pracę. Słuchaj, ja wiem, że jesteś niecierpliwy, ale wszystko ma swoje granice. — Z cukrem miałeś zmieszać i utrzeć w moździerzyku oddzielnie $CuSO_4$, $FeSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, i $MgSO_4$. A ty co zrobiłeś? Ledwo wysypałeś utartą mieszankę $CuSO_4$ z cukrem, to do tego samego, nie umytego moździerzyka wsypałeś $FeSO_4$ z cukrem. **Tak postępować nie wolno!** Oczywiście tym razem tragedia się nie stała, zanieczyściłeś tylko swoją przyszłą hodowlę i kolory roślinek będą nieostre. Gdyby jednak tak przez niedbalstwo w wykonywaniu doświadczeń pomieszać inne związki, może dojść do samozapłonu, zatrucia czy wybuchu.

Proszę, wyciągnij z tego niemiłego zdarzenia odpowiednie wnioski i obiecaj mi, że na przyszłość będziesz już pracował rozsądnie oraz czysto, jak chemikowi przystało.

Powracamy do przerwanego doświadczenia.

Do czystych probówek umieszczonych w stojaczku wrzuć po jednej — starannie już wykonanej — kuleczce, a na karteczkach zapisz, jaki związek znajduje się w któ-

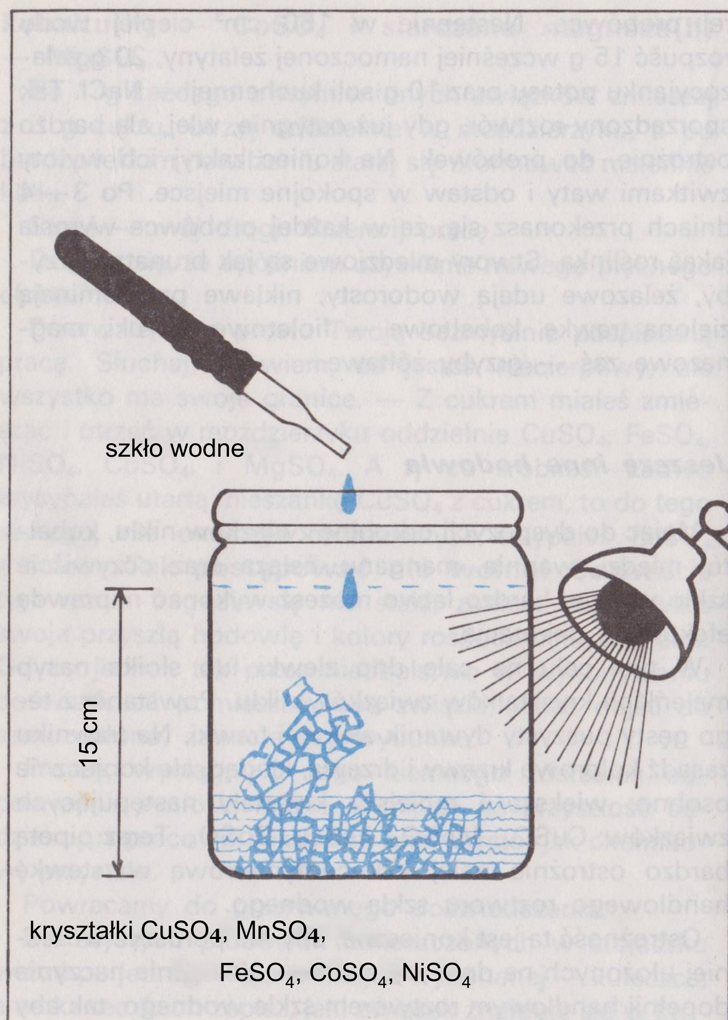
rej probówce. Następnie w 150 $cm^3$ ciepłej wody rozpuść 15 g wcześniej namoczonej żelatyny, 20 g żelazocyjanku potasu oraz 10 g soli kuchennej — NaCl. Tak sporządzony roztwór, gdy już ostygnie, wlej, ale bardzo ostrożnie, do probówek. Na koniec zakryj ich wyloty zwitkami waty i odstaw w spokojne miejsce. Po 3 — 4 dniach przekonasz się, że w każdej probówce wyrosła jakaś roślinka. Stwory miedziowe są jak brunatne grzyby, żelazowe udają wodorosty, niklawe przypominają zieloną trawkę, kobaltowe — fioletowe grzybki, magnezowe zaś — grzyby żółtawe.

### *Jeszcze inne hodowle*

Mając do dyspozycji odrobinę związków niklu, kobaltu, miedzi, wapnia, manganu, żelaza oraz oczywiście szkło wodne, bardzo łatwo możesz wykonać naprawdę efektowną dekorację.

W tym celu na całe dno zlewki lub słoika nasyp maleńkich kryształków związków niklu. Powstanie z tego gęsty puszysty dywanik zielonej trawki. Na trawniku zasadź kolorowe krzewy i drzewa, kładąc, ale koniecznie osobno, większe i mniejsze kryształy następujących związków: $CuSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $CoSO_4$. Teraz pipetą bardzo ostrożnie nalej kilkucentymetrową warstewkę handlowego roztworu szkła wodnego.

Ostrożność ta jest konieczna, aby nie poruszyć wcześniej ułożonych na dnie kryształków. Następnie naczynie dopełnij handlowym roztworem szkła wodnego, tak aby


szkło wodne
15 cm
kryształki $CuSO_4$, $MnSO_4$,
$FeSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$

odległość od dna do powierzchni cieczy wynosiła około 15 cm.

I oto na dnie zaczyna się chemiczna wiosna, a razem z nią kiełkowanie i wzrost różnokolorowych roślin. W celu uzyskania lepszego efektu naczynie warto postawić na białym papierze i oświetlić je bocznym światłem mlecznej żarówki lub zwykłej, przesłoniętej kalką kreślarską. Do tego doświadczenia możesz jeszcze wprowadzić dalszą modyfikację.

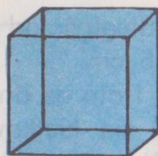
Umieszczone na dnie kryształki na początek zalej małą ilością handlowego szkła wodnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1 : 2. Po kilkunastu minutach, gdy roślinki już urosną, dolej roztworu szkła wodnego rozcieńczonego wodą 1:10. Od tej chwili końce gałązek Twoich roślinek wyraźnie zgrubieją i utworzą się na nich pąki.

Na dnie naczynia możesz również umieścić i kryształki cukru. Wytworzone z niego roślinki są co prawda mało atrakcyjne, bo bezbarwne i nie rosną wysoko w górę, ale za to tworzą gęste, niskie krzewy.

Powiedziałem Ci już wiele o chemicznych hodowlach za pomocą szkła wodnego. Resztę pozostawiam Twojej inwencji. W każdym razie życzę Ci dobrej zabawy.

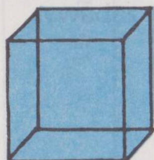
### *Żel krzemionkowy*

Zajmiemy się teraz następnym ważnym, i to zwłaszcza dla nas chemików, zastosowaniem szkła wodnego, a mianowicie otrzymywaniem z niego świetnego preparatu suszącego — **żelu krzemionkowego.**



720 g/dm$^3$ $SiO_2$
pochłania 220 g $H_2O$

Z punktu widzenia chemicznego, żel krzemionkowy jest to częściowo uwodniony $SiO_2$. Preparat ten w stanie czystym ma postać szklistych, bezbarwnych, przezroczystych bryłek lub ziarenek, które z czasem mętnieją. Stosowany jest jako adsorbent czyli pochłaniacz. Używany do adsorpcji pary wodnej z gazów jest zwykle barwiony chlorkiem kobaltu(II), dlatego też w stanie suchym taki żel krzemionkowy jest niebieski, a nasycony już wilgocią — różowy. W zależności od metod i preparatyki, otrzymujemy żel krzemionkowy o różnej masie nasypowej*. Im bardziej jego ziarenka są porowate, tym



450 g/dm$^3$
pochłania 250 g $H_2O$

* Masa jednostki objętości (na przykład dm$^3$) luźno nasypanego materiału sypkiego. Dotychczas używano określenia ciężar nasypowy.

mniejsza jest masa nasypowa, a jednocześnie tym większe wykazuje zdolności sorpcyjne, na przykład pochłaniania pary wodnej.

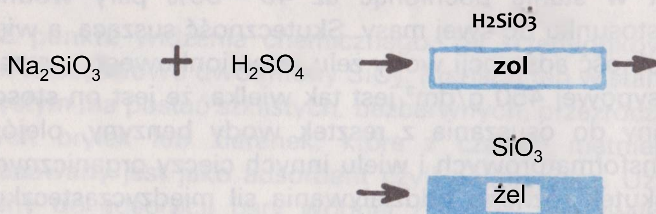
Warto żebyś wiedział, że żel krzemionkowy o masie nasypowej 720 g/dm³ jest w stanie pochłonąć 30 — 40% pary wodnej w stosunku do swej masy. Z kolei żel krzemionkowy o masie nasypowej 450 g/dm³ jest w stanie pochłonąć aż 45 — 55% pary wodnej w stosunku do swej masy. Skuteczność susząca, a więc zdolność adsorpcji wody żelu krzemionkowego o masie nasypowej 450 g/dm³ jest tak wielka, że jest on stosowany do osuszania z resztek wody benzyny, olejów transformatorowych i wielu innych cieczy organicznych wskutek różnego oddziaływania sił międzycząsteczkowych.

Z kolei specjalnie preparowany żel krzemionkowy o bardzo małych wymiarach cząsteczek służy również do analiz chromatograficznych. W analizach tego rodzaju wykorzystujemy różną szybkość wędrówki cząsteczek rozdzielanych mieszanin.

Przykładowo, na płytkę szklaną pokrytą warstewką chłonnej substancji jak żel krzemionkowy nanosi się krople roztworu zawierającego rozdzielane substancje. Dzięki różnej szybkości ruchu poszczególnych cząsteczek na płytce zachodzi ich rozdział.

Po tych nieco przydługich wywodach teoretycznych czas przejść do praktyki. Przystąpimy do prac, których celem będzie otrzymanie ze szkła wodnego, w skromnych warunkach amatorskiego laboratorium, doskonałego preparatu suszącego o nazwie żel krzemionkowy.

A oto dwa niezależne od siebie przepisy, jeden z użyciem kwasu solnego — HCl, a drugi — kwasu siarkowego — $H_2SO_4$. Jeszcze jedno przypomnienie. Zarówno HCl jak i $H_2SO_4$, dodane do roztworu szkła wodnego, powodują wytrącanie się koloidalnego osadu zolu, który następnie przechodzi w żel.




Widzę, że chcesz jeszcze o coś zapytać. Słucham.

— Chodzi o te koloidy żel i zol. Jak to właściwie z nimi jest?

Zaraz to sobie wyjaśnimy. Otóż zolem nazywamy maleńkie cząstki koloidalne, tworzące na przykład w wodzie zawiesinę. Przykładem takiej wodnej zawiesiny może być zol białka w mleku. Z kolei żelem określamy skoagulowany, czyli ścięty w bryłę, zol. Żelem białka mleka jest biały twaróg.

Wracamy do dwu metod otrzymywania ze szkła wodnego początkowo zolu a następnie żelu krzemiankowego. Mam już dla Ciebie obmyślone doświadczenia.

1. Zmieszaj jednakowe objętości, na przykład po 100 $cm^3$, szkła wodnego sodowego o gęstości

1,3 — 1,4 $g/cm^3$* i stężonego HCl 35%. Po 10 —15 min następuje koagulacja. Żel pozostaw do następnego dnia, kiedy to tniesz go na kawałki i przemywasz wodą w celu usunięcia chlorków. Proszę, unikaj jednak zbyt energicznego mieszania, aby ziarna po przemyciu się nie rozpadały, lecz zachowały średnicę 4 — 6 mm.

Przemyty żel susz na płycie szklanej w ciągu 18 — 30 h w temperaturze 40 — 50°C** następnie 10 —12 h w temperaturze 80 — 100°C. W końcu przesiej, rozdzielając na różnej wielkości ziarna. Dla uaktywnienia będzie bardzo ważne, abyś żel dosuszył przez 4 — 5 h w temperaturze 120 — 130°C i prażył 2 h w temperaturze 300 — 320°C.

**2.** 1 objętość handlowego szkła wodnego sodowego o gęstości 1,3 —1,4 $g/cm^3$ zmieszaj z 1 objętością wody. Uzyskany roztwór wlewaj równocześnie z 0,66 objętością 25% wodnego roztworu $H_2SO_4$ do naczynia zaopatrzonego w mieszadło.

Przepraszam, zapomniałem, że Ty nie masz mieszadła. Mam nadzieję, że ktoś z domowników Ci pomoże w mieszaniu.

Gdy wlejesz już obie ciecze, przerwij mieszanie. Otrzymany w ten sposób zol po upływie 2 — 4 h utworzy nam żel. Nadmiar $H_2SO_4$ oraz pozostałego $Na_2SO_4$ usuń

---

*Według układu SI jednostką gęstości jest $kg/m^3$, ale w praktyce laboratoryjnej stosuje się jeszcze $g/cm^3$; przy czym 1 $g/cm^3$ = $10^3$ $kg/m^3$.

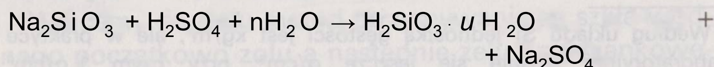
**Według układu SI jednostką temperatury jest kelwin (K), przy czym 0°C = 273,16K.

stosując przemywanie wodą. Możesz tego dokonać w różny sposób, a mianowicie:

**a)** zol, bezpośrednio po otrzymaniu, wlej do szklanej kuwety; grubość warstwy zolu powinna wynosić 2,5 cm. Po skoagulowaniu zolu w żel suszysz go w temperaturze około 65°C w silnym strumieniu powietrza, na przykład z suszarki do włosów. Żel pęka najpierw poziomo, następnie pionowo, a w końcu, gdy zawartość wilgoci wynosi już tylko około 50%, pojawiają się białe wykwity. Gdy to stwierdzisz, przerwij suszenie i kawałki żelu w dużym naczyniu zalej wodą destylowaną, którą zlejesz po 30 min. Przemywanie wodą powtarzaj jeszcze 7 razy, po czym susz jak poprzednio ciepłym strumieniem powietrza. W końcu żel dosusz w temperaturze 110°C, na przykład w piekarniku.

**b)** zol pozostaw w swym naczyniu reakcyjnym, a po 3 —4 h utworzony żel wyciskaj przez cedzak o oczkach o jak największej średnicy. Cząstki żelu zalej wodą, którą zmień po 30 min. Przemywanie wodą powtarzaj jeszcze 7 razy. Tak przemyty żel rozdrobnij na grudki i susz w temperaturze około 110°C.

Główną reakcję zachodzącą podczas działania kwasu siarkowego na roztwory sodowego szkła wodnego, w wyniku której powstaje żel krzemiankowy możemy zapisać:



$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + nH_2O \rightarrow H_2SiO_3 \cdot u\,H_2O + Na_2SO_4$$

Z tak powstałego **uwodnionego żelu** (zawierającego *n* cząsteczek $H_2O$) **kwasu krzemowego —**

**$H_2SiO_3$** · *n* $H_2O$ zaczyna powoli wytrącać się żel uwodnionej krzemionki $SiO_2$.

A teraz podam Ci jeszcze przepis na otrzymanie żelu krzemionkowego zabarwionego od razu w masie związkami kobaltu. Dzięki obecności w ziarnach żelu związków kobaltu, ich barwa sygnalizuje nam od razu stopień nasycenia preparatu suszącego. I tak, całkowicie wysuszony już żel krzemionkowy jest niebieski, w miarę pochłaniania wody barwa zmienia się poprzez buraczkową do różowej. Właśnie barwa różowa sygnalizuje Ci, że żel krzemionkowy jest już całkowicie nasycony wodą i wymaga regeneracji. Ten tak szumnie określany zabieg polega po prostu na suszeniu żelu w temperaturze 110°C w ciągu 2 h. Woda uchodzi i z powrotem pojawia się barwa niebieska, świadcząca, iż żel jest znów w pełni aktywny, zdatny do pochłaniania pary wodnej.

Tak spreparowany żel krzemionkowy, otrzymany w wyniku reakcji szkła wodnego z kwasem siarkowym i zawierający związki kobaltu, jest środkiem suszącym powszechnie stosowanym w laboratoriach i przemyśle.

Jeśli chcesz otrzymać taki preparat, pracę zacznij od przygotowania osobno 3 roztworów:

a) 100 $cm^3$ handlowego sodowego szkła wodnego rozcieńczonego 100 $cm^3$ wody;

**b)** 60 $cm^3$ 25% $H_2SO_4$;

c) 10 $cm^3$ 2% wodnego roztworu chlorku kobaltu(II) — $CoCl_2$ lub azotanu kobaltu(II) — $Co(NO_3)_2$.

Roztwór soli kobaltu przenieś do dużej zlewki, do której stale mieszając wlewaj bardzo powoli, ale równomiernie, roztwory a ) i **b).**

— Rozumiem — wtrącasz — będę musiał kogoś poprosić o pożyczenie trzeciej ręki.

Tak.

Po wlaniu już obu roztworów całość jeszcze dokładnie mieszaj, a następnie pozostaw w spokoju na 2 — 3 h. Po tym czasie w zlewce powstanie ścięta różowa galaretka. Tak otrzymany żel krzemionkowy przetłaczaj przez cedzak, o możliwie dużych oczkach, do naczynia z wodą. Chodzi o to, aby rozdrobniony tą metodą żel można było łatwiej wypłukać. Płukanie ma za zadanie dokładne wymycie $H_2SO_4$ i $Na_2SO_4$- Dlatego też rozdrobniony żel płucz 8 —10 razy wodą. Płukania nigdy nie jest za wiele. Przemyty żel wysusz na metalowej tacy (blasze) w temperaturze 110°C, a więc najlepiej w piekarniku. Czynność tę musisz dokładnie kontrolować.

Temperaturę suszenia podnoś stopniowo, powoli i nigdy nie wolno Ci przekroczyć 120°C. **Pamiętaj,** że żel krzemionkowy suszony za szybko lub w zbyt wysokiej temperaturze rozsypuje się na mało przydatny pył. Natomiast Tobie do celów suszenia są potrzebne bryłki wielkości ziaren grochu. Jeżeli więc po suszeniu otrzymasz żel w takiej właśnie postaci i o barwie niebieskiej, warto będzie od razu przystąpić do badania właściwości suszących żelu krzemionkowego.

Postaraj się o czysty i zupełnie suchy słoiczek zamykany szczelnie pokrywką typu „Twist” lub o słoik typu „Wek" z pokrywką i gumką. Na dno słoika wsyp 3 — 5 cm grubości warstwę świeżo otrzymanego żelu krzemionkowego, następnie na tę warstwę połóż krążek bibuły podziurkowanej gęsto szpilką. Z kolei na bibułę

nasyp świeżo otrzymanych błękitnych kryształków **uwodnionego siarczanu miedzi(II)— $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.** I natychmiast słoik szczelnie zamknij.

Dokładne oględziny wnętrza słoiczka po 24 — 36 h ujawnią Ci istotne zmiany wyglądu znajdujących się w nim substancji. Oto poprzednio błękitny proszek $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wyraźnie zblaknie, albo nawet stanie się całkiem biały. Natomiast niebieski początkowo żel krzemionkowy lekko się zaróżowi.

— Jak to się stało? — pytasz.

Chyba nie chciało Ci się pomyśleć. Przecież wyjaśnienie tych zjawisk jest proste. Żel krzemionkowy jako bardzo aktywny środek suszący odebrał wodę krystalizacyjną siarczanowi miedzi(II). Tym samym z niebieskiego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ powstał biały $CuSO_4$. Z kolei woda odebrana siarczanowi miedzi(II) i pochłonięta przez żel krzemionkowy zmieniła barwę związków kobaltu. Wynik doświadczenia więc udowodnił Ci skuteczność żelu krzemionkowego jako substancji suszącej.

### *Impregnaty*

Jeszcze innym bardzo ważnym i powszechnym zastosowaniem szkła wodnego jest używanie go do wytwarzania **impregnatów.**

Proszę, umieść na chwilę skrawek papieru w roztworze szkła wodnego, po czym papier wysusz i spróbuj podpalić go zapałką. Ze zdziwieniem stwierdzisz, że normalnie tak przecież łatwo palny papier teraz zapala

się, ale z dużą trudnością, a co ważniejsze, od razu gaśnie. Takie zachowanie się papieru zawdzięczamy szkłu wodnemu. Liczne impregnaty ze szkła wodnego do drewna, tektury, papieru, kartonu, tkanin, czynią te materiały trudno palnymi i odpornymi na krótkotrwałe działanie płomienia. Zaraz się zresztą o tym przekonasz.

W blaszanej puszce lub słoiku zmieszaj dokładnie 20 g drobno przesianej **kredy** z 10 g tak zwanego **talku** kosmetycznego lub technicznego, po czym całość zarób na jednolitą masę 70 $cm^3$ **szkła wodnego.** Tak uzyskaną farbą pomaluj kawałek deski, sklejki, płyty pilśniowej czy kartonu. Gdy farba już wyschnie, co trwa około 12 h, zapal palnik gazowy i jego płomieniem wódź po powierzchniach tak zaimpregnowanych przedmiotów. Łatwo się przekonasz, że ich powierzchnie stały się odporne na krótkotrwałe działanie płomienia i niemal całkowicie zatraciły palność. Zawdzięczamy to właśnie szkłu wodnemu.

**Pamiętaj** więc o tym tanim i dostępnym preparacie, gdyż można wykonać łatwą i skuteczną przeciwogniową impregnację nie tylko naszego wyposażenia laboratoryjnego (blat, deska, statyw, stojak, szafka), ale też całej więźby dachowej domu, altanki czy też domku na działce.

Do przeciwogniowego impregnowania Twojego chemicznego królestwa, a więc roboczej płyty pilśniowej, blatu stołu, półki, szafki i innych przedmiotów z drewna, sklejki czy płyt drewnopochodnych, możesz wykonać jeszcze prostszy i tańszy preparat, w następujący sposób:

**6** — 8 łyżek sproszkowanej **kredy** wymieszaj z 6 —8 łyżkami rozdrobnionej **gliny** i całość zarób dokładnie

500 $cm^3$ **szkła wodnego.** Tak otrzymanym preparatem impregnuj przedmioty w swoim domowym laboratorium i na potrzeby swoich najbliższych.

Jeżeli Ci jednak nie odpowiada brudnobiały i szary kolor podanych impregnatów, to zamiast talku i gliny zmieszaj kredę na sucho z następującymi pigmentami nieorganicznymi:

| | |
|---|---|
| siarczan baru | — biały |
| sadza | — czarny |
| ultramaryna | — niebieski |
| zieleń chromowa | — zielony |
| żółcień kadmowa | — żółty |



**Pamiętaj,** że bez sensu jest stosowanie barwników organicznych, jak też pigmentów nieorganicznych pochodnych ołowiu, cynku i żelaza do impregnatów ze szkłem wodnym, z uwagi na ich silnie alkaliczny odczyn.

### *Farby*

Od opisanych impregnatów jest już tylko jeden krok do następnej ważnej grupy preparatów otrzymywanych ze szkła wodnego, a są nimi farby. Niektóre z nich spełniają podwójną funkcję: **dekoracyjną i impregnacji przeciwogniowej. I** tak na przykład, aby sprowadzić do minimum ryzyko pożaru w teatrach i na wystawach dekoracji, które są wykonywane najczęściej z drewna albo materiałów drewnopochodnych, powinny być one impregnowane przeciwpożarowo.

— Ależ dekoracje, oprócz niepalności, muszą mieć odpowiedni do danej inscenizacji kolor! — przerywasz mi.

Zgadzam się z Tobą oczywiście. Obie te funkcje doskonale spełniają właśnie farby ze szkła wodnego. Biała kreda plus odpowiedni pigment, plus szkło wodne i farba już gotowa, możemy malować dekoracje. Jest tylko małe „ale". Tak pomalowana a zarazem i zaimpregnowana dekoracja, na przykład z dykty, jest bardzo trudno zapalna, nowa — lśni na przykład czerwoną barwą, ale po paru tygodniach na powierzchni zaczynają się tworzyć brzydkie, białe naloty.

No cóż, natury nie da się oszukać. Przecież szkło



wodne łatwo i chętnie reaguje z $CO_2$. Właśnie pod wpływem **$CO_2$** i **wilgoci** z powietrza na powierzchni farby tworzą się białe naloty. Stanowi je mieszanina węglanu sodu — $Na_2CO_3$ powstającego w wyniku reakcji $CO_2$ z NaOH oraz żelu krzemionkowego tworzącego się z $CO_2$ i szkła wodnego. Jeżeli nie chcemy dopuścić do powstania takich ozdób na powierzchni barwnych dekoracji, trzeba się uciec do pomocy kwasu ortofosforowego — $H_3PO_4$.

Gdy farba ze szkła wodnego już wyschnie, zwilża się jej powierzchnię 8 —10% wodnym roztworem $H_3PO_4$. Powstaje wtedy bezbarwna nierozpuszczalna błonka krzemianofosforanu. Chroni ona skutecznie pomalowane elementy przed występowaniem białych wykwitów.

Farby ze szkła wodnego są też szeroko stosowane do pokrywania kamieni naturalnych i sztucznych oraz tynków i wypraw wapiennych. Powstająca powłoka jest niepalna, chemoodporna i dzięki reakcji chemicznej ze związkami wapnia — nierozpuszczalna i doskonale związana z podłożem. Chroni ona skutecznie kamień, na przykład piaskowiec, przed niszczącym działaniem kwaśnych deszczów.

Jeszcze inne ważne zastosowanie szkła wodnego

— to wytwarzanie tanich, ale bardzo skutecznych farb antykorozyjnych do stali i żeliwa. Radzę, wykonaj i Ty taką właśnie farbę.

Do 72 g **pyłu cynkowego** w metalowej puszce dodaj 28 g **szkła wodnego** o gęstości 1,3 —1,4 g/cm$^3$ i całość starannie wymieszaj, aż powstanie jednorodna zawiesina. Zawiesinę tę nanoś równomiernie pędzlem na czystą i suchą powierzchnię żeliwa lub stali. Tak otrzymana farba schnie na powietrzu około 12 h. Czas schnięcia możesz skrócić do 6 h przez ogrzewanie do temperatury 40 — 45 °C. Jeżeli malowany przedmiot jest dużych rozmiarów, to powierzchnię farby ogrzewaj za pomocą suszarki do włosów. Po wysuszeniu farbę musisz utrwalić, aby uodpornić ją na działanie wody. W tym celu powierzchnię wysuszonej farby powlekaj cienko, lecz równomiernie za pomocą pędzla 8 —10% wodnym roztworem **kwasu ortofosforowego — $H_3PO_4$.** Dzięki zachodzącym reakcjom chemicznym powstają nierozpuszczalne w wodzie krzemianofosforany.

**Warto pamiętać,** że tak otrzymana i utrwalona powłoka jest żaroodporna, bo wytrzymuje bez zniszczenia temperaturę do 600°C. Mało tego, jest ona odporna i na wszystkie rozpuszczalniki organiczne, a dzięki dużej zawartości pyłu cynkowego, który zazwyczaj skutecznie chroni stal elektrochemicznie, odznacza się świetnymi właściwościami antykorozyjnymi. Dwukrotne nałożenie na stal lub żeliwo opisanej farby chroni skutecznie te metale przed korozją atmosferyczną, morską i przemysłową przez 8 —10 lat.




Od wielu lat, i to z doskonałym skutkiem, do zabezpieczania dużych konstrukcji stalowych jest stosowana w przemyśle farba antykorozyjna o nazwie „Korsil", w skład której wchodzi między innymi szkło wodne i pył cynkowy.

*Kleje*

A oto przed Tobą jeszcze inna dziedzina zastosowania szkła wodnego, ważna szczególnie dla każdego majsterkowicza i chemika amatora. Tą dziedziną są doskonałe kleje, które możesz z łatwością sam wykonać mając szkło wodne.

Zacznę od klejów krzemianowych, inaczej mówiąc, wykonywanych ze szkła wodnego, które można stosować do klejenia tektury, szkła, porcelany, fajansu, terakoty.

***Klej do kartonu i tektury wodoodporny***

Jest on używany w fabrykach do produkcji tektury falistej. Otrzymuje się go z następujących składników:

| | |
|---|---|
| szkło wodne sodowe — $Na_2SiO_3$ | 200 g |
| siarczan cynku — $ZnSO_4$ | 10 g |
| woda amoniakalna — $NH_3aq$ | 15 $cm^3$ |
| woda | 40 $cm^3$ |

W 20 $cm^3$ wody rozpuszczamy siarczan cynku i dodajemy wodę amoniakalną. Szkło wodne mieszamy z 10 $cm^3$ wody, dodajemy roztwór siarczanu cynku z wodą amoniakalną. Po dokładnym wymieszaniu całości dodajemy jeszcze 10 $cm^3$ wody.

Klej ten twardnieje dzięki wyparowaniu albo pochłanianiu wody, mimo to, raz utwardzony, znosi zupełnie dobrze wilgoć.

***Klej do fajansu i terakoty***

Otrzymuje się go z następujących składników:

| | |
|---|---|
| szkło wodne sodowe — $Na_2SiO_3$ | 136 $cm^3$ |
| cięte włókno bawełniane | 100 g |
| olej rycynowy | 14 $cm^3$ |






Kleju tego używa się do mocowania ceramicznych wykładzin ściennych i podłogowych.

*Klej do łączenia papieru z foliami metalowymi*

W 7 $cm^3$ świeżego **mleka** i 5 $cm^3$ **gliceryny** rozpuść na gorąco 20 g **cukru.** Do roztworu tego dodaj 45 $cm^3$ **szkła wodnego** i, jeśli roztwór ten jest zbyt rzadki, zagęść go nieco przez odparowanie na łaźni wodnej.

*Klej do etykietek na metalu*

W 10 $cm^3$ **wody** i 3 $cm^3$ **gliceryny** rozpuść na gorąco 15 g **cukru.** Osobno stop 5 g **kalafonii** i wlej do niej (stale mieszając) 60 $cm^3$ gorącego **szkła wodnego.** Następnie dodaj uprzednio przygotowany roztwór cukru. Całość dokładnie wymieszaj i, w razie potrzeby, dodaj odrobinę wody lub odparuj na łaźni wodnej.

*Kleje do porcelany i fajansu*

Otrzymuje się je z następujących składników:

**a)** szkło wodne sodowe — $Na_2SiO_3$ 6 g
fluorek wapnia 6 g
mączka szklana 1 g

Bardzo dokładnie zmielone i przesiane dwa składniki wymieszaj i zarób na klej szkłem wodnym.

**b)** szkło wodne sodowe — $Na_2SiO_3$ 25 g
świeżo strącona przemyta
kazeina 10 g

Oba kleje twardnieją szybko i nieodwracalnie.

## *Kity*

Przechodzę teraz do omówienia doskonałych kitów, jakie możesz sam łatwo wykonać, jeżeli tylko dysponujesz szkłem wodnym. Przypomnę Ci, że kity są bliskimi krewnymi klejów, a wyróżniającą je cechą jest zawsze znaczna zawartość **napełniacza.** Właśnie dzięki napeł-

niaczom kity schnąc czy twardniejąc nie zmniejszają swej objętości, a nawet niektóre nieznacznie ją zwiększają. Odwrotnie natomiast zachowują się kleje, które zawierają zwykle 70 — 90% rozpuszczalnika. Te schnąc najczęściej bardzo się kurczą.

Dlatego tez nie kurczące się kity są używane do łączenia, uszczelniania i unieruchamiania nie przylegających zbyt ściśle do siebie elementów. Służą też do wypełniania szpar, nierówności, porów.

Typowi przedstawiciele kitów to glejta ołowiana zarobiona gliceryną, używana do osadzania pryzmatów czy soczewek szklanych w metalowych uchwytach, oraz kit do uszczelniania szyb w ramach okiennych.

Z kitów otrzymywanych ze szkła wodnego sodowego godnymi polecenia są:

*Kity do metali i kamienia*

**a)** Drobno przesianą **kredę** zarób na pastę **szkłem wodnym** i nakładaj ją szybko, bo kit ten twardnieje już po 20 min.

**b)** **Opiłki żelazne** zmieszane 1:1 z **chlorkiem amonu — $NH_4Cl$** zarób na pastę **kwasem octowym** (octem 10%) zmieszanym 1:1 ze **szkłem wodnym.**

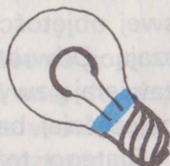
*Kity żarówkarskie (do oprawek i baloników szklanych)*

Do otrzymania ich niezbędne są następujące składniki:

| | |
|---|---|
| **a)** cement portlandzki | **10** g |
| mączka szklana | **10** g |

**b)** mączka szklana 10 g
kreda 10 g

Jedną z tych mieszanek, koniecznie dokładnie przesianą — zarób na pastę **szkłem wodnym.**



*Kit do porcelany i fajansu*

**Kazeinę** lub rozdrobniony **chudy twaróg** zarób na gęsty kit **szkłem wodnym.** Kit ten początkowo rzednie, a dopiero po 6 — 8 h wiąże i nieodwracalnie twardnieje.

*Kity do porcelany*

Otrzymuje się je z następujących składników:

**a)** siarczan baru — $BaSO_4$ 4 g
mączka szklana 2 g

Oba składniki muszą być dokładnie zmieszane (utarte w moździerzu) i przesiane przez gęste sito. Suchą mieszaninę składników zarób na pastę **szkłem wodnym** i natychmiast nakładaj, bo kit szybko twardnieje.

**b)** talk 4 g
tlenek cynku — ZnO 2 g

Wymienione składniki zarób na pastę **szkłem wodnym.** Kit ten nadaje się do uzupełniania brakujących kawałków w łączonych elementach, również metalowych.

*Kit do marmuru*

Otrzymuje się go z następujących składników:

| | |
|---|---|
| cement portlandzki | 12 g |
| wodorotlenek wapnia — $Ca(OH)_2$ | 6 g |
| przesiany biały piasek drobnoziarnisty | 6 g |
| talk | 1 g |

Całość dokładnie wymieszaj i zarób na kit **szkłem wodnym.**

**Uwaga:** Kit szybko wiąże.

*Kity kwasoodporne*

Do otrzymania ich niezbędne są następujące składniki:

a) włókna szklane 150 g
mączka szamotowa 40 g
woda 150 $cm^3$

Po wymieszaniu do całości dodaj **15** $cm^3$ **szkła wodnego.**

**b)** drobne włókna szklane 10 g
przesiany biały piasek 10 g

Wymienione składniki zarób na kit **szkłem wodnym.**

*Kity szybko twardniejące*

Wykonuje się je z następujących składników:

**a)** talk 10 g
szkło wodne **3,5** $cm^3$

Talk zarób szkłem wodnym na pastę. Kit ten twardnieje po **3 — 5** min.

**b)** drobno sproszkowana glejta ołowiana
(żółty tlenek ołowiu) 26 g

Podany składnik zarób na gęstą masę 6% wodnym roztworem **gliceryny.** Po ogrzaniu kit twardnieje już po 4 — 6 min.

***Atramenty i ... jajka***

Szkło wodne jako spoiwo jest też stosowane do wytwarzania atramentów, służących do stałego znakowania wyrobów szklanych, porcelanowych, kamionkowych, fajansowych, jak też wykonywania na tych materiałach ceramicznych niezbędnych napisów czy rysunków.

W celu wykonania trwałego atramentu do ceramiki zmieszaj 15 g dokładnie rozdrobnionej i przesianej **kredy** z 10 g jednego z wymienionych przy farbach **pigmentów nieorganicznych.** Całość zarób 60 $cm^3$ **szkła wodnego** i bardzo dokładnie ucieraj w moździerzyku. Tak otrzymany atrament nanosi się na suchą i czystą ceramikę pędzelkiem, stalówką lub stemplem kauczukowym.

Przez wiele lat, dopóki nie rozpowszechniły się wielkie chłodnie i domowe lodówki, popularną metodą długiego przechowywania jaj było stosowanie szkła wodnego. Świeże i umyte jaja układano w słojach i zalewano **szkłem wodnym rozcieńczonym wodą** 1:1. Na porowatej skorupce jajka, składającej się z węglanu wapnia, wskutek reakcji ze szkłem wodnym tworzyła się

nierozpuszczalna i nieporowata warstewka krzemianu wapnia. Zapobiegała ona przenikaniu powietrza, jak też parowaniu wody z jajek. Tak zakonserwowane jajka umieszczone na przykład w piwnicy były przechowywane przez 4 — 6 miesięcy.

Pytasz się — czy tak zakonserwowane jajka były smaczne?

Nie bardzo. Ze swej wojennej młodości pamiętam, że zrobiony z nich kogel - mogel był obrzydliwy, ale do potraw i do pieczenia nadawały się świetnie.

My takie jajka nazywaliśmy wapniakami.

Obecnie mianem tym określa się rodziców, a szczególnie tych niepostępowych. Przypuszczam, że większość młodych ludzi, używających tego określenia, nie zna jego pochodzenia. Ty do nich już nie należysz.






## 2. TANINA I JEJ KREWNI

Czytelnikom gazet, a zwłaszcza amatorom ogłoszeń, znane są anonsy podobnej treści:

— „Posiadam uzbrojony lokal, czekam na propozycje .

— „Znam cztery języki obce i mam mieszkanie z telefonem, czekam na propozycje".

__„Inżynier, energiczny z samochodem i wolnym kapitałem oczekuje propozycji".

Podobnie zredagowany list przysłano kiedyś i do mnie. Oto jeden z Twoich kolegów napisał:

„Posiadam ok. 100 g szarego proszku. Jest to pewnie tainina. Co mogę z nią zrobić? Jakie wykonać doświadczenie? Czekam na propozycję".

Przyznaję, że przeciętny chemik, a więc i ja, nie wiele więcej wie o taninie od większości innych obywateli. Ot tyle, że tanina jest produktem pochodzenia naturalnego, że znajduje się między innymi w herbacie, że ma jakieś zastosowanie w medycynie oraz farmacji i... I na tym najczęściej ta wiedza się kończy.

Nic więc dziwnego, że po otrzymaniu takiego listu, na moim stole pojawił się przede wszystkim *Mały słownik chemiczny.* Na stronie 522 pod hasłem „tanina" znalazłem zaledwie 3 lakoniczne zdania: „Tanina, naturalny → garbnik, występujący m. in. w galasówkach (naroślach liści dębowych). Jest to → glikozyd, w którym aglikon jest dwu— i wielopepsydem (produktom wzajemnej estryfikacji dwóch lub więcej cząsteczek kwasu pirokatechusowego, tzn. 3,4,5 — trihydroksybenzoesowego). Zast.: w garbarstwie, jako zaprawa farbiarska; w lecznictwie pochodne t. stosowane są jako środki ściągające".

Tak więc na tej podstawie prawie nic nie mogłem poradzić mojemu Czytelnikowi.

Sytuację ratują dwa odsyłacze do następnych haseł: ,,garbnik" i „glikozyd". Poszły teraz w ruch różne podręczniki — technologia garbarstwa, chemia i technologia drewna, analiza związków organicznych i jeszcze inne. Ruszyła istna lawina wiadomości, faktów, doświadczeń, która po wielu tygodniach zmagania się z tym materiałem przekształciła się wreszcie w wielowąt-

kowy temat — rozdział tej książki. Wierz mi, przy okazji tej obfitej literatury sam też nauczyłem się wiele o taninie.

### *Trzy preparaty wyjściowe*

Do doświadczenia przygotuj trzy preparaty wyjściowe:

**a)** bardzo mocną esencję herbacianą, około 10 $cm^3$;

**b)** sok wyciśnięty z tak zwanych galasówek, około **10** $cm^3$;

c) wodny ekstrakt kory dębowej, około 10 $cm^3$.

Pierwszy preparat nie wymaga żadnych komentarzy tak pod względem surowca, jak też i samego sposobu przygotowania.

Surowiec drugi, sok z tak zwanych **galasówek,** jest dostępny tylko jesienią. Na pewno dobrze znasz charakterystyczne kulki - narośla spotykane na liściach dębu. To są właśnie galasówki. W zależności od pory roku zmienia się ich wielkość i barwa. Początkowo są małe i zielone, później wyraźnie rosną, lecz ich barwa nie ulega zmianie. Dopiero jesienią, gdy liście zaczynają schnąć, kuleczki jakby nabierały rumieńców — podobnie do niektórych odmian jabłek, bieleją, lekko żółkną, a nawet pojawiają się na nich czerwone rumieńce.

Galasówki naciśnięte nogą lub ściśnięte palcami pękają. Przełom ich wnętrza przypomina jabłko. Przy pękaniu pojawia się sok. Jednak nie radzę Ci kosztować tych mini - jabłuszek ani ich soku. Co prawda nie zawierają

żadnej piorunującej trucizny z rodzaju kurrary czy cyjanku, ale za to smak mają bardzo niemiły, ostry, piekący. Otóż kuliste te narośla powstają na liściach dębu, na ich spodniej stronie, po nakłuciu liścia i złożeniu jajek przez owada zwanego galasówką dębianką. Prawidłowa nazwa charakterystycznych naróśli brzmi: galasy (jest to rzeczownik rodzaju męskiego, a więc liczba pojedyncza brzmi — ten galas). Ale od wieków potocznie nazywa się te kuleczki galasówkami bądź dębiankami.

Tworzenie się galasów jest wywołane nienormalnym rozwojem tkanek roślinnych. Nienormalny rozwój jest zapoczątkowany wydzielinami rozwijającej się larwy. Jeżeli zerwiesz liść jeszcze z zielonym galasem z drzewa i przekroisz narośl, to znajdziesz w niej larwę galasówki dębianki. Za to na naroślach znajdujących się na opadłych już liściach można łatwo zauważyć jeden lub dwa otworki. To właśnie takim otworkiem galasówka dębianka opuściła galas. Kulki galasa w swym soku zawierają kilka garbników, głównie pochodne taniny.

Wykonanie wodnego naparu z kory dębowej, podobnie jak i herbaty, też nie powinno Ci sprawiać trudności. Przy tej okazji informuję zatwardziałych mieszczuchów, którzy nie lubią wycieczek w plener, jak też i mieszkańców okolic porośniętych tylko drzewami iglastymi, iż korę dębową można kupić w aptece lub w sklepach „Herbapolu". Ale to byłby już wstyd i rozrzutność.

Jeśli masz przygotowane trzy wymienione preparaty, możemy już przystąpić do wykonania 5 (lub więcej) doświadczeń.

1. W trzech probówkach sporządź rozcieńczoną **(1—2%) wodną zawiesinę białka jaja kurzego.** Następnie do tych probówek dodawaj — do pierwszej kilka kropli esencji herbacianej, do drugiej kilka kropli soku z galasówek, do trzeciej zaś wyciągu z kory dębowej. Do każdej z trzech probówek z białkiem dodajesz tylko jeden z wymienionych preparatów I Po wymieszaniu zauważysz, że w każdej z trzech probówek początkowo klarowna ciecz zmętnieje i pojawią się jakieś kłaczki, które bardzo powoli zaczną opadać na dno.

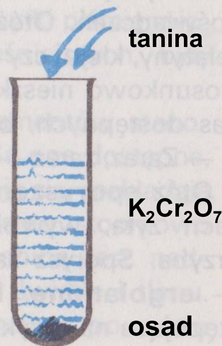
Zresztą, zamiast zawiesiny białka jaja kurzego, do doświadczenia możesz też użyć wodnej zawiesiny **kleju stolarskiego** (tak zwanego kleju kostnego) lub zawiesiny **żelatyny spożywczej.** Efekt zawsze będzie ten sam. Pojawią się kłaczki powoli opadające na dno jako osad. Taki sam efekt uzyskasz dodając każdy z naszych trzech preparatów do wodnych roztworów takich substancji jak **chinina,** czy wyciągi wodne z **tytoniu** lub **sporyszu.**

**2.** Trzy probówki napełnij **amoniakalnym roztworem siarczanu miedzi(II).** Roztwór taki można otrzymać w następujący sposób: w 30 cm$^3$ wody rozpuść 2 g **siarczanu miedzi(II) — $CuSO_4 \cdot 5H_20$,** po czym dodawaj po kropli **wodę amoniakalną — $NH_3aq$** tak

długo, aż strącający się początkowo osad ulegnie rozpuszczeniu. Do każdej z probówek napełnionych tak otrzymanym amoniakalnym roztworem siarczanu miedzi(II) dodawaj, tak jak i poprzednio, po parę kropli jednego z naszych preparatów. Po wymieszaniu, w każdej z trzech probówek strąci się odrobina ciemnego osadu.

3. Do każdej z trzech probówek wprowadź po 3 — 5 kropli naszych preparatów, to znaczy esencji, soku **z** galasówek i wyciągu z kory dębowej. Teraz do probówek dodaj po 3 $cm^3$ **wody,** po czym do każdej **z** probówek wlej po 0,5 $cm^3$ **stężonego kwasu siarkowego.** Łatwo zauważysz, że we wszystkich probówkach roztwór zabarwi się jednakowo na czerwono.

4. Do trzech czystych i suchych probówek wlej wodny 3 — 5% roztwór **dwuchromianu potasu — $K_2Cr_2O_7$.** Następnie do każdej probówki dodaj po parę kropli naszych preparatów. Z łatwością zauważysz wytrącanie we wszystkich probówkach takiego samego brunatnego osadu.




5. Do trzech probówek wlej po 15 $cm^3$ 5% roztworu **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$.** Następnie do każdej z probówek dodaj po parę kropli naszych preparatów. Roztwory w trzech probówkach zabarwią się na niebiesko.

Po tych pięciu (a stosując inne, oprócz białka, wymienione w do-

esencja herbaciana

galasówka

kora dębowa



świadczeniu 1 surowce — siedmiu) doświadczeniach jesteś już nieco zniecierpliwiony i zapytujesz mnie:

— Co te doświadczenia łączy, jaki jest związek przyczynowo-skutkowy tych różnorodnych reakcji?

Odpowiedź moja jest krótka: tanina.

Taninę zawiera zarówno esencja herbaciana, sok z galasówek, jak też i wyciąg z kory dębowej. Na początek ograniczyłem się tylko do trzech najprostszych przykładów. Jak niedługo sam się przekonasz, tanina jest bardzo rozpowszechniona w świecie roślin. Zanim jednak przystąpimy do jej bliższej prezentacji, wypada dodać parę słów komentarza do niedawno wykonanych doświadczeń. Otóż tanina z wodnych zawiesin białek, żelatyny, kleju, czy alkaloidów, strąca osady. Przykładem stosunkowo nieszkodliwych alkaloidów, a przez to dla nas dostępnych, była chinina i wyciąg ze sporyszu.

— Zaraz, zaraz — przerywasz mi. — Co to jest sporysz?

Otóż **sporyszem** nazywamy czarne narośla na kłosach żyta, wywołane rozwojem specjalnej odmiany grzyba. Sporysz zawiera ważny w medycynie alkaloid — **ergolaminę.** Do alkaloidów należy również występująca na przykład w kakao **teobromina,** w tytoniu

— **nikotyna,** czy w kawie — **kofeina.** Wszystkie te i jeszcze wiele nie wymienionych tu alkaloidów strąca z roztworów wodnych tanina.

Właśnie ta reakcja z taniną jest stosowana przez chemików do wykrywania i oznaczania alkaloidów.

Tanina strąca osady z roztworów siarczanu miedzi(II) i dwuchromianu potasu. Z tymolem, w obecności alkoholu etylowego i kwasu siarkowego barwi roztwór na czerwono.

***O inkauście***

Proponuję, zatrzymajmy się teraz chwilę przy reakcji taniny, to znaczy przy reakcji tego związku z roztworem **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$.** Jest ona nie tylko łatwa do przeprowadzenia i efektowna, ale ma duże znaczenie praktyczne. Otóż przez wiele wieków właśnie dzięki tej reakcji otrzymywano świetny atrament zwany dawniej **inkaustem.**

Biada nam, gdyby średniowieczne zabytki piśmiennictwa, nie mówiąc już o jeszcze wcześniejszych, były pisane współczesnymi atramentami.

Podstawowy składnik obecnych atramentów stanowią syntetyczne barwniki organiczne. Są one dostępne, tanie, ale za to bardzo nietrwałe. Utleniają się, rozkładają na świetle, blakną, a tym samym pismo stopniowo zanika. Natomiast związek żelaza z taniną jest nadzwyczaj trwały, zwłaszcza na działanie światła i tlenu. Dlatego też wykonane nim napisy, nawet po wielu



wiekach, nie utleniają się, nie ulegają rozkładowi i nie blakną.

Nie podejrzewajmy jednak, że średniowieczni wytwórcy tak dobrego inkaustu posługiwali się taniną. Po prostu jej nie znali. Wiedzieli natomiast, że sok z galasówek odpowiednio zmieszany z **witriolem,** jak to kiedyś mówiono, czyli **siarczanem żelaza(III)** i innymi dodatkami, daje świetny inkaust. Spróbuj i Ty na własne potrzeby odtworzyć receptę naszych prapradziadów sprzed kilku wieków.

15 g **miazgi z pogniecionych galasów** zalej 50 $cm^3$ zimnej **wody,** dokładnie wymieszaj i pozostaw w spokoju na 48 h. Po tym czasie klarowną ciecz znad osadu delikatnie zlej, a osad zalej nową porcją 40 $cm^3$ zimnej wody i całość wymieszaj. W ten sposób otrzymasz drugą porcję cieczy. Połącz oba wyciągi, całość przesącz i do przesączu dodaj 2 g **gumy arabskiej.**

W oddzielnym naczyniu przygotuj stężony roztwór

wodny 6 g $\mathbf{FeCl_3}$ i dodaj go do przesączu z galasów. Otrzymasz około 100 $cm^3$ niebieskoczarnego atramentu. Wielką jego zaletą jest pełna światłoodporność, czyli niepłowienie na słońcu.

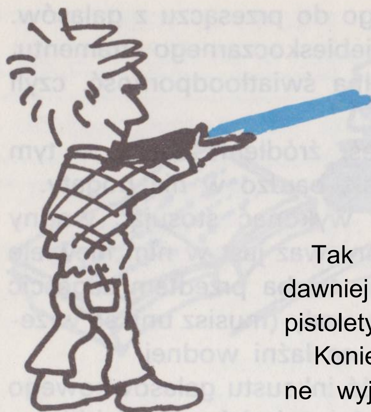
Jak łatwo się domyśliłeś, źródłem taniny w tym przepisie jest sok galasówek, bardzo w nią bogaty.

Inkaust możesz również wykonać stosując wodny wyciąg z kory dębowej. Ponieważ jest w nim niewiele taniny, wyciąg z kory dębu trzeba przedtem zagęścić przez łagodne odparowanie wody (musisz unikać wrzenia roztworu), na przykład na łaźni wodnej.

Jak już mówiłem, trwałość inkaustu galasówkowego wynika z wyjątkowej trwałości związków (ściślej biorąc — ich kompleksów), jakie żelazo tworzy z taniną. I ze względu na tę właściwość tanina znalazła praktyczne zastosowanie w ochronie stali przed korozją.

## *Tanina w walce z korozją*

Jednym ze znanych od setek lat sposobów nadawania wyrobom stalowym pięknego wyglądu, na przykład broni, było i jest do dziś tak zwane **oksydowanie.** Odpowiednio oczyszczone przedmioty stalowe poddaje się działaniu **soli różnych metali,** następnie **roztworów taniny** i wygrzewa w parze wodnej. Po 2 — 3 cyklach takich czynności na powierzchni stali tworzy się cienka, ale bardzo zwarta i świetnie związana z podłożem, stalowoniebieska do kruczoniebieskiej, warstewka tlenków żelaza. Warstewka ta ma nie tylko piękny,



dekoracyjny, estetyczny wygląd, ale odznacza się również znaczną odpornością korozyjną. Tę ostatnią cechę, czyli odporność korozyjną, zawdzięczamy taninie.

Tak właśnie wykańczana była dawniej droga broń myśliwska czy pistolety.

Konieczne jest teraz bardzo ważne wyjaśnienie, więc proszę słuchaj uważnie. **Pamiętaj,** że wszystkie tworzące się na stali tlenki i wodorotlenki żelaza są związkami nietrwałymi i z wodą oraz tlenem ulegają różnym dalszym reakcjom. Dlatego związki te nie tylko nie chronią stali, lecz przeciwnie, katalizują, czyli przyspieszają korozję. Zupełnie inaczej sprawa się przedstawia, gdy **tlenki i wodorotlenki żelaza** reagują z **taniną.** Powstają wtedy bardzo trwałe, nierozpuszczalne w wodzie, a więc zupełnie chemicznie bierne, połączenia metaloorganiczne. Właśnie takie połączenia bardzo skutecznie chronią stal przed korozją. Ot, i tak wyglądają kulisy oksydowania stali.

Dzięki owej specyficznej reakcji tlenków i wodorotlenków żelaza z taniną rozpoczęto produkcję krajowych preparatów antykorozyjnych o nazwach Cortamin oraz Kompleksor. Preparaty te przetwarzają produkty korozji stali w związki trwałe, nierozpuszczalne i chemicznie bierne. Kompleksorem maluje się przedmioty stalowe,

nie dające się dokładnie oczyścić z rdzy. Po zakończeniu reakcji przetwarzania rdzy, na utworzoną metaloorganiczną warstewkę nakłada się już zwykłe farby.

### *Nieco o cechach osobowych*

Zajmiemy się teraz ciekawymi fizykochemicznymi właściwościami **taniny** oraz jej budową. Z pierwszym naszym zadaniem nie będzie wcale kłopotu, a raczej pożytek oraz zadowolenie, natomiast ostrzegam, że budowa cząsteczki taniny to już sprawa bardzo trudna i - delikatnie mówiąc — niejednoznaczna.

Nazwa **tanina** pochodzi od francuskiego wyrazu *tanin,* którą to nazwą objęta została wielka grupa naturalnych garbników. Są to różne polifenole — pochodne kwasu galusowego.

Czysta tanina, zwana też kwasem garbnikowym, tworzy biały lub lekko żółtawy, czasem nawet szarawy, puszysty, amorficzny (bezpostaciowy) proszek, albo znów (zależy to od metod otrzymywania) błyszczącą, lekko zabarwioną szklistą masę. Gęstość taniny wynosi od 1,25 do 1,35 g/cm$^3$. Odznacza się ona charakterystycznym zapachem i równie charakterystycznym cierpkim ściągającym smakiem. Tanina bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu etylowym i glicerynie.

Dla ścisłości muszę dodać, że z wodą nie tworzy roztworu, lecz zawiesinę koloidalną o odczynie silnie kwaśnym.

**Zapamiętaj** natomiast, że tanina jest nierozpuszczal-

na w większości znanych doskonałych organicznych rozpuszczalników, takich jak: eter, benzyna, chloroform. Zmieszana z nimi staje się lepka i wiąże je fizycznie tak silnie, że nie pomaga zwykłe suszenie ani nawet suszenie pod zmniejszonym ciśnieniem. Niech to więc będzie dla Ciebie ostrzeżeniem przy naszych dalszych pracach z taniną.

Tanina ogrzewana nie topi się, lecz silnie brunatnieje, a w 210°C następuje jej rozkład do pirogalolu i $CO_2$. **Musisz zapamiętać** tę charakterystyczną reakcję, gdyż jest ona podstawą podziału i identyfikacji garbników naturalnych, o których będzie mowa w dalszej części tego rozdziału.

Wodne roztwory taniny redukują **amoniakalne roztwory srebra,** co prowadzi do wydzielania się metalicznego srebra. W reakcji z **odczynnikiem Fehlinga** (niebieski roztwór kompleksowego winianu miedzi(II)) tanina powoduje jego redukcję i wytrącanie się czerwonego osadu tlenku miedzi(I) — $Cu_2O$.

Wodne roztwory taniny reagując ...

Nie, chwilowo już dosyć tych teoretycznych opisów reakcji.

### *W pogoni za taniną*

Przypomniałem sobie nagle, że Ty nie masz jeszcze taniny. Co prawda na początku tego rozdziału mówiliśmy o tym, że esencja herbaciana, sok z galasówek, jak też i wyciąg z kory dębowej zawierają taninę, ale są to

preparaty silnie zanieczyszczone i zawierające w sobie jeszcze i wiele innych substancji.

— Proszę Pana, a czy z tych trzech preparatów nie dałoby się tak wydzielić taniny? — pytasz.

Tak, można. Zaraz przystąpimy do pracy, ale uprzedzam Cię, że będzie to dosyć żmudne.

A więc do roboty.

Do mocnej esencji herbacianej, przesączonego soku z galasówek lub wyciągu z kory dębowej dodaj 6% gorący wodny roztwór **octanu ołowiu(II) — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_20$.** Całość mieszaj i powoli ogrzewaj. Nie mogę Ci określić dokładnej ilości odczynników potrzebnych do tej reakcji, bo każdy z Twoich preparatów może zawierać różne ilości taniny. Jedno jest pewne — nadmiar octanu ołowiu(II) jest zupełnie nieszkodliwy. Po ogrzaniu do około 60 — 70°C z roztworów zawierających taninę, pod wpływem działania octanu ołowiu(II), zaczyna się wytrącać szary osad.

Gdy zauważysz, że dalsze dodawanie na gorąco octanu ołowiu(II) nie powoduje już wytrącania się szarego osadu i gdy osad opadnie na dno, zlej ostrożnie klarowny płyn, a osad przesącz przez bibułę. Zebrany w ten sposób osad przenieś do parowniczki i zalej 3 — 5 $cm^3$ rozcieńczonego 3 — 5% $H_2SO_4$ i dokładnie wymieszaj. Na dnie parowniczki zgromadzi się teraz biały, bardzo drobny osad **siarczanu ołowiu(II) — $PbSO_4$,** a tanina przejdzie do wodnego roztworu. Roztwór ten odsącz od osadu, a po ostrożnym odparowniu wody otrzymasz z niego jako tako czystą taninę.

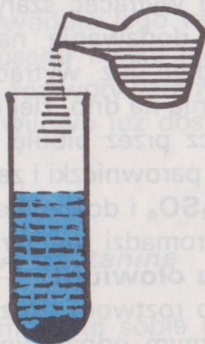
Teraz, gdy znasz już sposób wydzielania taniny z roz-


$FeCl_3$

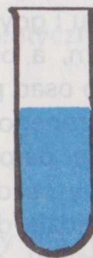

5 cm$^3$
zawiesiny taniny




osad


1 cm3 $H_2SO_4$





tworów produktów naturalnych, wykonaj z tym preparatem jeszcze kilka doświadczeń.

Do probówki zawierającej około 5 $cm^3$ rozcieńczonej wodnej zawiesiny **taniny** dodaj parę kropli wodnego roztworu **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$.** Natychmiast cały roztwór w probówce początkowo zniebieszczeje, a następnie niemal zczernieje. Po paru minutach na dnie probówki osiądzie drobny, granatowoczarny proszek. Dodajmy teraz do probówki 1 $cm^3$ rozcieńczonego **kwasu siarkowego — $H_2SO_4$.** Pod jego działaniem roztwór się odbarwi, osad z czarnego przejdzie w żółtobrązowy, a po paru minutach się rozpuści. Jest to reakcja bardzo charakterystyczna dla taniny, więc warto abyś ją **zapamiętał,** gdyż wtedy jesteś w stanie wykryć taninę w obecności związków silnie z nią spokrewnionych i stale jej towarzyszących, do których należy na przykład kwas galusowy.

***Dla wtajemniczonych i hobbystów***

Jak pewno zauważyłeś, mówiąc o taninie używałem takich pojęć jak „preparat", „substancja", a nie „związek". Również i przy różnych reakcjach taniny, jak na przykład z amoniakalnym roztworem srebra, z płynem Fehlinga, czy nawet z chlorkiem żelaza (III), nawet nie próbowałem przedstawić równań tych reakcji.

No cóż, muszę się przyznać do stosowania dotychczas pewnych uników, bo sprawa budowy chemicznej taniny nie jest wcale jednoznaczna. Taninę możemy porównać

do samochodu osobowego. Są na przykład Polonezy, Ople, Fordy, Mercedesy, Hondy. Wszystkie one mają spalinowy silnik, koła, siedzenia, kierownicę, hamulec i służą do przewożenia ludzi, ale przecież nie można między nimi postawić znaku równości.

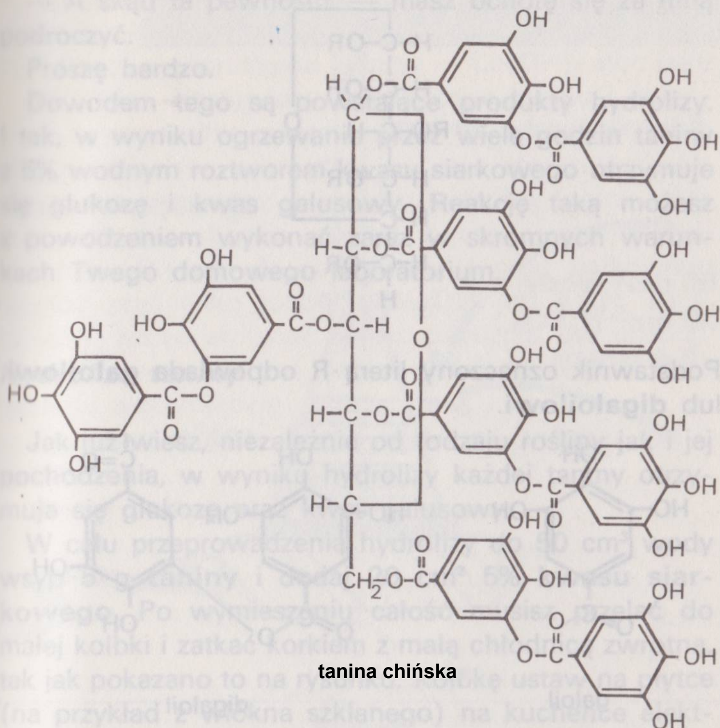
Podobnie jest i z taniną. Wiadomo, że należy ona do występującej w świecie roślinnym wielkiej rodziny naturalnych polifenoli, będących najróżniejszymi pochodnymi kwasu galusowego. Zależnie jednak od gatunku danego drewna czy rośliny, jak też i geograficznego pochodzenia tego samego drewna, skład chemiczny taniny będzie bardzo zróżnicowany. I tak na przykład inny nieco skład chemiczny ma tanina z polskich dębów, inny z kasztanów, a jeszcze inny z olchy. Ale jeszcze większe różnice w budowie chemicznej występują, gdy mamy do czynienia z taniną dębu polskiego, amerykańskiego czy azjatyckiego.

— No, dobrze — niecierpliwisz się — ale ja chcę poznać najprostszy wzór strukturalny taniny. Jak on wygląda?

Zgoda, skoro tak nalegasz, to podaję Ci obok wzór chemiczny taniny chińskiej, a sam się przekonasz, że nie przesadzałem.

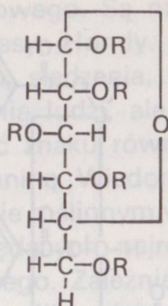
**Tanina chińska,** sprowadzana od wieków już do Europy, została dokładnie zbadana jako jedna z pierwszych. Jest ona otrzymywana z galasówek, a więc narośli na liściach chińskiej odmiany dębu.

No cóż, przyznasz teraz, że taki wzór to naprawdę sprawa amatorska. Mogę jeszcze tylko dodać, że głównym składnikiem taniny chińskiej jest **pentadigaloilog-**

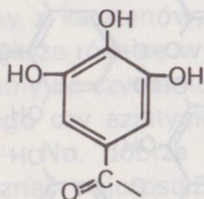


**tanina chińska**

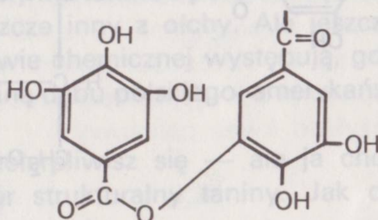
**lukoza.** Ten sam związek występuje zawsze jako podstawowa cegiełka każdego rodzaju taniny, tyle, że cegiełki te mogą być nieco inaczej połączone bądź zawierać jeszcze inne podstawniki. Dla wszystkich odmian taniny możemy przyjąć wspólny szkielet budowy, wychodząc z wzoru strukturalnego pochodnej cząsteczki glukozy:




Podstawnik oznaczony literą R odpowiada **galoilowi** lub **digaloilowi.**




galoil




digaloil

Ale to jeszcze nie wszystko — podstawnik R przy pierwszym atomie węgla (licząc od góry) może być resztą **kwasu galusowego, kwasu digalusowego,** bądź resztą **kwasu elagonowego.** Teraz więc rozumiesz, jak bardzo różnorodny może być skład chemiczny, a co za tym idzie, i budowa taniny. Nie zmienia to jednak faktu, że podstawową cegiełką każdej taniny jest pentadigaloiloglukoza.

— A skąd ta pewność? — masz ochotę się ze mną podroczyć.

Proszę bardzo.

Dowodem tego są powstające produkty hydrolizy. I tak, w wyniku ogrzewania przez wiele godzin taniny z 5% wodnym roztworem kwasu siarkowego otrzymuje się glukozę i kwas galusowy. Reakcję taką możesz z powodzeniem wykonać zaraz w skromnych warunkach Twego domowego laboratorium.

### *Hydroliza taniny*

Jak już wiesz, niezależnie od rodzaju rośliny jak i jej pochodzenia, w wyniku hydrolizy każdej taniny otrzymuje się glukozę oraz kwas galusowy.

W celu przeprowadzenia hydrolizy do 50 $cm^3$ wody wsyp 5 g **taniny** i dodaj 20 $cm^3$ 5% **kwasu siarkowego.** Po wymieszaniu całość musisz przelać do małej kolbki i zatkać korkiem z małą chłodnicą zwrotną, tak jak pokazano to na rysunku. Kolbkę ustaw na płytce (na przykład z włókna szklanego) na kuchence elektrycznej i ogrzewaj tak, aby utrzymać bardzo łagodne wrzenie. Uprzedzam, że trwać ono będzie długo, bo aż 45 — 50 h. Dlatego właśnie konieczne jest zamontowanie chłodnicy zwrotnej, aby zawracać parę i nie dopuścić do zmiany stężenia roztworu w kolbce.

Po 45 — 50 h ogrzewania do temperatury 100°C, oczywiście może to być ogrzewanie z przerwami, tanina pod działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego ule-

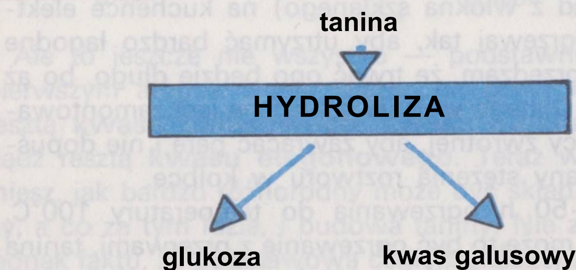
## HYDROLIZA

dopływ wody

odpływ wody

50 $cm^3$ wody
20 $cm^3$ $H_2SO_4$
5 g taniny

100°C

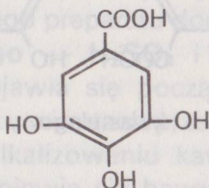


ga hydrolizie. Po ostudzeniu roztworu musisz zneutralizować kwas siarkowy. Teoretycznie najprościej by było dodać wodorotlenku wapnia — $Ca(OH)_2$ albo baru — $Ba(OH)_2$. Nastąpiłaby neutralizacja kwasu i jednocześnie powstałby nierozpuszczalny osad $CaSO_4$ lub $BaSO_4$. Niestety pamiętaj, że tak postępować nie wolno, bo otrzymany w wyniku hydrolizy taniny kwas galusowy też chętnie reaguje z obu wymienionymi zasadami. Dlatego do neutralizacji kwasu siarkowego możesz użyć tylko roztworu NaOH lub KOH. Neutralizację trzeba wykonać bardzo ostrożnie, aby uniknąć nadmiaru wodorotlenku. Bardzo przydatne będą tu więc papierki wskaźnikowe.

Po neutralizacji w Twoim roztworze znajdują się:

— glukoza;

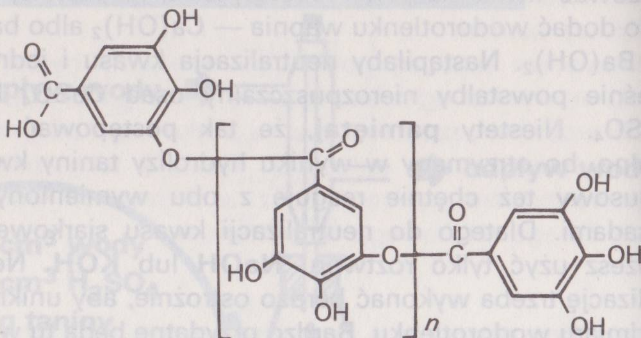
— kwas galusowy



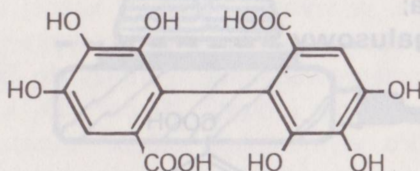

— zanieczyszczenia w postaci **$Na_2SO_4$** lub **$K_2SO_4$**.

I oprócz nich, w zależności od pochodzenia użytej do doświadczenia taniny, mogą jeszcze znaleźć się niewielkie ilości **kwasu poligalusowego** oraz **kwasu elagowego.**

A oto wzory obu tych związków:




**kwas poligalusowy**




**kwas elagowy**

## *Doświadczenia z kwasem galusowym*

Reakcje, jakie zaraz wykonasz z **kwasem galusowym,** są tak specyficzne i selektywne, że nie zachodzi potrzeba wyodrębniania naszego głównego bohatera z mieszaniny współistniejących z nim związków. Po prostu towarzysze kwasu galusowego nic nie będą nam

przeszkadzać. W celu uproszczenia opisów, otrzymany po hydrolizie i neutralizacji roztwór będziemy nazywali **preparatem.**

**1.** Do 2 — 3 $cm^3$ roztworu **wodorotlenku baru** — $Ba(OH)_2$ lub **wodorotlenku wapnia — $Ca(OH)_2$** dodaj po kropli naszego preparatu. Cały roztwór od razu ciemnieje, po czym na dno powoli opada osad barwy niebieskiej lub niebieskozielonej. A więc, jak teraz widzisz, do neutralizacji roztworu po hydrolizie naprawdę nie można było użyć żadnej z wymienionych zasad. **Pamiętaj,** że tanina nie daje reakcji barwnej ani z $Ca(OH)_2$, ani z $Ba(OH)_2$.

2. Do 2 — 3 $cm^3$ wodnego rozcieńczonego roztworu azotanu **rtęci(I**) — **$Hg_2(NO_3)_2$** dodaj parę kropli naszego preparatu. Roztwór od razu ciemnieje i na dno opada brunatny osad, który po paru minutach staje się niebieskozielony. Tanina reakcji tej też nie ulega.

3. Do 5 $cm^3$ naszego preparatu dodaj 3 $cm^3$ stężonego kwasu **siarkowego — $H_2SO_4$** i ogrzewaj do temperatury 140°C. Pojawia się początkowo zabarwienie zielone, które po kilku minutach przechodzi w czerwone. Po ostudzeniu i zalkalizowaniu kawałeczkiem stałego NaOH lub KOH pojawia się barwa niebieska. Tanina reakcji tej też nie daje.

4. Do 3 $cm^3$ naszego preparatu dodaj 1 $cm^3$ stężonego HCl, całość lekko ogrzej, na ciepło dodaj kilka kropli **formaliny** i całość doprowadź do wrzenia. Po ostygnięciu z roztworu wytrącą się jedwabiste igiełki, a ciecz przybierze barwę żółtą. Również i tej reakcji nie daje tanina.

5. Spróbuj do probówek zawierających — oczywiście osobno — wodną zawiesinę **białka jaja kurzego,** zawiesinę **żelatyny,** zawiesinę **kleju stolarskiego** oraz roztwór **alkaloidu,** na przykład chininy, dodawać po parę kropli naszego preparatu. W żadnej z probówek nie wytrąci się osad. A więc kwas galusowy, w przeciwieństwie do taniny, nie wytrąca białka żelatyny, kleju, alkaloidów.

Jak pamiętasz z poprzednich doświadczeń, właśnie jedną z charakterystycznych cech taniny jest wytrącanie osadów z tych zawiesin i roztworów.

***Podsumowanie***

Znasz już reakcje i mechanizm hydrolizy taniny. Wiesz również, że w jej wyniku po neutralizacji powstaje mieszanina roztworów glukozy i kwasu galusowego oraz oczywiście roztworów pochodnych. Po tych doświadczeniach warto więc dokonać podsumowanie wiadomości o reakcjach charakterystycznych dla taniny i dla kwasu galusowego, reakcjach, które w przyszłości umożliwią Ci szybką i pewną identyfikację jednej substancji w obecności drugiej.

Reakcje charakterystyczne dla:

**a) taniny**

1) redukcja amoniakalnych roztworów soli Cu i Ag;
2) reakcja barwna z tymolem;
3) reakcja barwna oraz osad z $K_2Cr_2O_7$;
4) strącanie białek, (kleju, żelatyny) alkaloidów;

**b) kwasu galusowego**

1) reakcja barwna oraz osad z $Ca(OH)_2$ i $Ba(OH)_2$;
2) reakcja barwna oraz osad z $Hg_2(NO_3)_2$;
3) reakcja barwna z $H_2SO_4$ i NaOH;
4) reakcja z HCl i formaliną.

**Musisz jednak pamiętać,** że w wyniku reakcji taniny i kwasu galusowego z $FeCl_3$ otrzymuje się charakterystyczne zabarwienie, a następnie granatowoczarny osad.

Reakcję chlorku żelaza (III) — $FeCl_3$ z taniną i kwasem galusowym możesz wykonać nie tylko ze względu na to, że jest efektowna i barwna, ale również i dlatego, że otrzymuje się praktyczny preparat. Preparatem takim jest znany Ci już inkaust, czyli doskonały, wykonany według prastarych przepisów atrament. Atrament taki, a ściślej — wykonane nim pismo, jest wyjątkowo trwałe i w pełni światłoodporne. Inkaust możesz wykonać zarówno z taniny jak i soku galasówek lub też z wyciągu z kory dębowej.

## *Alkaloidy, białka i tanina*

Warto jeszcze parę słów poświęcić reakcji taniny z alkaloidami oraz białkami. Otóż dzięki właściwościom taniny **wytrącania alkaloidów** jest ona stosowana zarówno w farmacji, jak też i w medycynie, przemyśle oraz w gospodarstwie domowym.

Za pomocą taniny można z różnych produktów naturalnych strącić, a w ten sposób i wydzielić, w celu

dalszego oczyszczenia, wiele alkaloidów, mających duża znaczenie farmaceutyczne.

— Nie powiedział mi Pan jeszcze, co to są właściwie te alkaloidy.

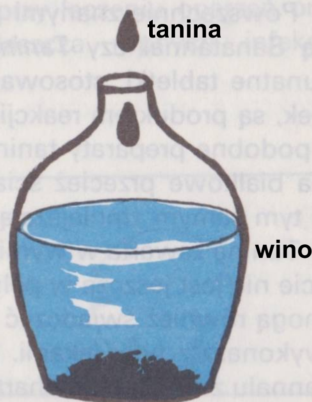
Zaraz to zrobię. Ogólną nazwą **alkaloidów** określamy substancje pochodzenia roślinnego, zawierająca w swych cząsteczkach atomy azotu i odznaczające się silnym działaniem fizjologicznym na organizm ludzki.

Za pomocą taniny z wyciągu herbaty, kawy i kakao strąca się takie alkaloidy jak: kofeinę, teobrominę, teofilinę. Z innych wyciągów roślinnych są strącane mniej znane alkaloidy, na przykład: atropina, koramina, nikotyna, chinina, papaweryna, kodeina czy ergotamina. Wszystkie te i wiele jeszcze nie wymienionych tu alkaloidów (a znamy ich obecnie ponad 2000) mają ogromne znaczenie w medycynie. Skład i budowa alkaloidów są skomplikowane. Dlatego też ich syntezy są z zasady bardzo trudne i kosztowne. Stąd w medycynie powszechnie są używane alkaloidy pochodzenia naturalnego.

W medycynie duże znaczenie ma również samo zjawisko strącania alkaloidów za pomocą taniny. Przy zatruciach organizmu alkaloidami podaje się choremu między innymi preparaty taninowe. Tanina wiążąc alkaloidy w nierozpuszczalny, a więc już nietoksyczny związek, powoduje stopniowe odtruwanie organizmu. No, ale tego typu autodoświadczeń, jak się domyślasz przeprowadzać nie będziemy. Nawet lekarzom w pewnych okolicznościach nie udaje się już pomóc lekkomyślnym osobom, które nadużyły alkaloidów.

Przyjrzyjmy się teraz reakcjom **taniny** z **białkami i żelatyną.** Charakterystyczną goryczkę i cierpki smak zawdzięcza piwo, wino oraz niektóre gatunki soków właśnie obecności taniny. Jest ona zawarta w wielu owocach (zwłaszcza gałązkach) oraz w szyszkach chmielu. Niewielka obecność taniny w tych napojach podnosi ich smak, czyniąc je, jak na przykład czerwone wino, wytrawnymi. Natomiast nadmiar taniny zdecydowanie psuje te napoje, czyniąc je po prostu niesmacznymi. W takich właśnie przypadkach zawartość taniny, u tym samym nadmierną goryczkę i cierpkość można obniżyć dodając zwykłe mleko. Zawarte w nim białko bardzo skutecznie wiąże się z taniną i wytrąca się nierozpuszczalny osad. Wystarczy tylko osad ten odsączyć, a goryczka i cierpkość znikną.

Również i przy wyrobie domowych win stosowana bywa tanina. Soki owocowe, po zakończonej fermentacji cukrów, są poddawane tak zwanemu klarowaniu. Chodzi o to, aby cały osad i zawiesiny opadły na dno, a wino było zupełnie klarowne. Niestety w wielu przypadkach, a zwłaszcza gdy do wyrobu wina były użyte owoce zawierające wiele żelatyny i pektyn, jak na przykład jabłka czy porzeczki, zabieg



klarowania trwa bardzo długo i nie daje zadowalających rezultatów. Winę ponoszą za to koloidalne zawiesiny) żelatyny i pektyn. W tym właśnie przypadku dodaje się wodną zawiesinę taniny i całość dokładnie miesza. Pd 2 — 3 dniach wino jest już zupełnie klarowne, a na dnie zgromadzi się osad. Właśnie w tym osadzie znajdują się związane z taniną — białko i żelatyna. Oczywiście z klarowaniem win taniną trzeba być bardzo ostrożnym, aby nie przedawkować odczynnika. Co z tego, że otrzymane wino jest klarowne jak kryształ, gdy będzie ono gorzkie i cierpkie?

## *Tanina kontra skóra*

Od klarowania win taniną jest już tylko jeden krok do bardzo ważnych **reakcji taniny z białkami**, a ściślej biorąc — do reakcji ze skórą, która jest zbudowana przecież z białka.

Powszechnie znanymi preparatami farmaceutycznymi są Sanatannal czy *Taninum albuminatum.* Te szarobrunatne tabletki, stosowane przy pewnym typie biegunek, są produktem reakcji taniny z białkami. Sanatannal i podobne preparaty taninowe działają lekko ściągająco na białkowe przecież ścianki przewodu pokarmowego, a tym samym zmniejszają ilość powstającej wydzieliny.

Tanina zawarta w wymienionych lekarstwach oczywiście nie jest jeszcze w pełni związana z białkiem, o czym mogą również świadczyć liczne reakcje, które za chwilę wykonasz z tymi lekami. I tak, wodna zawiesina Sanatannalu z **$FeCl_3$** daje charakterystyczne niebieskie zabar-

wionie. Ta sama zawiesina z roztworem $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$ tworzy brunatny osad, a wodna zawiesina leku zmieszana **NaOH** i **octanem ołowiu(II)** przybiera barwę różowo. Wreszcie z wodnej zawiesiny Sanatannalu zagotowanego z **NaOH** i dodatkowo po zadaniu **kwasem solnym** wydziela się siarkowodór $H_2S$.

W przytoczonej na początku tego rozdziału cytacie z *Malej Encyklopedii Chemicznej* pod hasłem „tanina" czytaliśmy między innymi: „... naturalny garbnik wysypujący ..." Właśnie nadszedł czas, abyśmy zajęli się taniną jako garbnikiem.

Zacząć musimy od tego, że swoiste działanie taniny nie ogranicza się bynajmniej do martwych skór zwierzęcych, ale obejmuje też i naszą żywą skórę ludzką. Ogólnie biorąc, tanina i jej preparaty wywierają na naszą skórę działanie ściągające.

Pod ściągającym działaniem taniny zmniejsza się znacznie kapilarne przewodnictwo skóry. Ma to bardzo duże znaczenie na przykład przy leczeniu oparzeń oraz innych chorób skóry, zwłaszcza ropnych infekcji.

**tanina**



Tanina, działając na skórę ściągająco, poprzez zmniejszenie przewodnictwa kapilarnego, ogranicza ilość powstającej wydzieliny, co prowadzi do szybszego gojenia się skóry. Ponadto tanina jak i jej pochodne, na przykład dermatol, czyli zasadowy galusan bizmutu(III) (metaloorganiczny związek bizmutu z kwasem galusowym), wykazują właściwości bakteriostatyczne. Działanie to, w odróżnieniu od bakteriobójczego, bezpośrednio nie zabija bakterii, lecz niemal radykalnie wstrzymuje ich; wzrost, a więc hamuje bardzo szybkie rozmnazanie się.
I tu dochodzimy do sedna sprawy.

Jak wiesz, tanina bardzo łatwo łączy się z białkiem, tworząc nierozpuszczalne osady. W walce z bakteriami tanina wiąże właśnie białka tych mikroorganizmów w nierozpuszczalne kompleksy. Tym samym w białkach bakterii nie mogą już zachodzić zwykłe procesy rozwojowe, a więc uniemożliwione zostaje ich dalsze rozmnażanie.

Zajmijmy się już teraz skórami martwymi.

### *Praktyka wyprzedziła teorię*

Sztuka wyprawiania skór zwierzęcych jest tak stara, że nie sposób odnaleźć jej początków. Z całą pewnością wiemy, że w starożytnym Egipcie i Babilonie umiano już wyprawiać skóry, przy czym do tego celu były stosowane różne rośliny.

Zadaniem garbowania jest przekształcenie surowej skóry zwierzęcia w produkt trwały o określonych właś-

ciwościach użytkowych. I tak na przykład surowa skóra pod działaniem zimnej wody silnie pęcznieje, staje się miękka, śliska, łatwo pleśnieje i gnije. Ta sama surowa skóra po długotrwałym gotowaniu w wodzie „rozłazi się" i przechodzi w kleistą zawiesinę. Tą właśnie metodą, z odpadów skór zwierzęcych, od wieków produkowano doskonały klej zwany klejem skórnym lub zwierzęcym.

Inaczej zachowuje się dobrze wyprawiona skóra. W zimnej wodzie nie pęcznieje, nie staje się śliska i nie ulega gniciu, a najdłuższe nawet gotowanie nie zamieni jej w klej.

— Czyli pod działaniem środków użytych w trakcie wyprawiania, muszą zachodzić jakieś bardzo istotne i nieodwracalne zmiany!

Ale jakie? — pytasz.

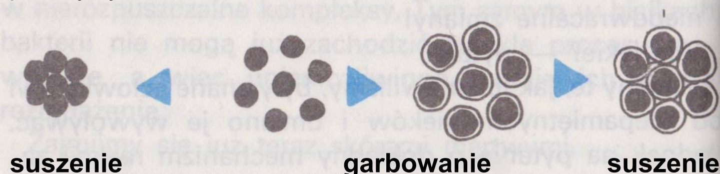
Zmiany te, jak już mówiliśmy, były znane człowiekowi od niepamiętnych wieków i umiano je wywoływać. Jednak na pytanie o dokładny mechanizm reakcji zachodzących w skórze podczas ich garbowania nauka do dziś nie potrafi dać pełnej i jednoznacznej odpowiedzi. I tu widzisz specjalnie wyraźnie, jak w niektórych przypadkach praktyka wyprzedziła o dziesiątki wieków naukę i teorię.

Nie zagłębiając się zbytnio w szczegóły, na Twoje potrzeby możemy powiedzieć sobie tak. — Po oczyszczeniu surowej skóry z żyłek, resztek mięsa i tłuszczu, pozostaje tak zwana skóra właściwa, czyli golizna, zbudowana w 98% z włókien białka **kolagenu.**

Kolagen jest to wielkocząsteczkowe białko o charak-

terystycznej linearnej włóknistej budowie. Z kolagenu są zbudowane komórki ścięgien i tkanki łącznej. Garbowanie odpowiednio już przygotowanej golizny polega na wywołaniu reakcji substancji garbującej z kolagenem. Otóż jedną z podstawowych właściwości garbników jest tworzenie z kolagenem struktur usieciowionych.

W surowej niewyparowanej skórze kolagen ma budowę liniową, tylko z nieznaczną ilością wiązań poprzecznych. Natomiast w wyniku garbowania między włóknami kolagenu powstaje wiele i to bardzo trwałych wiązań poprzecznych, czyli następuje usieciowienie. Tym samym zmieniają się właściwości mechaniczne, jak też i fizykochemiczne wyprawianej skóry. Przyjrzyj się, proszę, rysunkowi.



**suszenie** **garbowanie** **suszenie**

Proces garbowania możemy porównać z wulkanizacją surowego kauczuku w gumę. W procesie tym długie łańcuchy cząsteczek surowego kauczuku zostają wzajemnie połączone, jak gdyby pospinane atomami siarki w trójwymiarową sieć, w wyniku czego powstaje właśnie elastyczna guma.

Pomimo podobieństwa samych procesów jak i ich skutków, garbowaniu towarzyszy tyle różnorodnych reakcji chemicznych i powstają tak różnorodne wiązania, że nie zawsze jesteśmy w stanie podać pełny chemiczny

schemat. Sytuację utrudnia jeszcze i fakt, że omawiane przez nas teraz garbniki roślinne, do których należy właśnie i tanina, nie są czystymi związkami chemicznymi, lecz stanowią skomplikowaną mieszaninę różnych związków i ich pochodnych.

### *Poznajemy garbniki naturalne*

**Garbnikami naturalnymi** są nazywane substancje garbujące, których dostarcza nam sam świat roślinny. Spotykamy je w korze, drewnie, liściach, owocach, okrywie nasion, korzeniach oraz w naroślach patalogicznych, a więc w galasówkach na liściach dębu. Garbniki roślinne odgrywają rolę antyseptyków, chroniąc w ten sposób organizm roślin przed atakami grzybów, pleśni i bakterii. Mechanizm tej choroby już znamy i wiemy, że polega on na przeprowadzeniu białek atakującego szkodnika w postać nierozpuszczalną.

Praktyczne znaczenie znalazły te tanie surowce, które zawierają dużo garbnika i to w dodatku łatwego do wydobycia.

Lista typowych surowców roślinnych na str 80.

Wspólnymi cechami wszystkich garbników roślinnych są:

— rozpuszczalność w wodzie z tworzeniem zawiesiny koloidalnej;

— rozpuszczalność w etanolu, octanie etylu i acetonie;

— nierozpuszczalność w eterze, chloroformie, benzenie i w dwusiarczku węgla;

| Rodzaj surowca | Zawartość garbników % |
|---|---|
| **Kora:** | |
| świerkowa | 6—18 |
| modrzewiowa | 6—16 |
| kasztanowa | 6—12 |
| dębowa | 5—17 |
| jedliny | 9—18 |
| sosnowa | 7—14 |
| wierzbowa | 8—13 |
| brzozowa | 7—14 |
| olszowa | 5—10 |
| mimozy | 22—48 |
| mangrowa | 28—48 |
| maletto | 31—55 |
| **Drewno:** | |
| dębowe | 4—10 |
| kasztanowe | 6—13 |
| quebracho | 14—26 |
| catechu | 45—55 |
| **Liście:** | |
| sumak | 20—35 |
| gambir | 40—45 |
| **Okrywy owoców:** | |
| divi-divi | 20—40 |
| algarobilla | 35—52 |
| myrobalana | 25—50 |
| valonea | 16—38 |
| **Narośla patologiczne:** | |
| galasówki dębowe | 24—38 |

— tworzenie ze związkami żelaza (III) ciemnoniebieskich, zielonych lub czarnych osadów;

— wytrącanie się z wodnych zawiesin garbników osadów po dodaniu elektrolitu;

— tworzenie się podczas ogrzewania do 200°C pirogalolu (1, 2, 3 - benzenotriolu) lub pirokatechiny (1, 2 - benzenodiolu).

Sądzę, że warto abyś przynajmniej część z tych cech garbników roślinnych przyswoił sobie w sposób doświadczalny.

***Badamy garbniki roślinne***

Z surowcami „garbnikodajnymi" nie powinno być żadnego kłopotu. Jako najłatwiejszy do rozdrobnienia (co jest podstawowym warunkiem ekstrakcji) polecam Ci przede wszystkim korę.

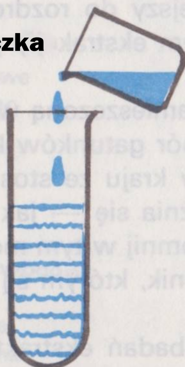
Gdy spojrzysz jeszcze raz na zamieszczoną wcześniej tabelę, to przekonasz się, że wybór gatunków kory jest spory. Z występujących u nas w kraju ze stosunkowo dużą zawartością garbnika wyróżnia się — jak widzisz — kora świerkowa. No i nie zapomnij w tym momencie o surowcu najbogatszym w garbnik, którym są galasówki.

W celu uzyskania do Twoich badań ekstraktu garbników roślinnych, zwanego w przemyśle skórzanym **brzeczką,** musisz przede wszystkim możliwie dokładnie rozdrobnić około 100 g kory. Następnie tak rozdrobnioną korę wsyp do kolbki — erlenmajerki pojemności


3-4 h


garbnik roślinny
100 g kory
150 cm³ wody
80-90°C


brzeczkę przesącz przez bibułę


brzeczka
3-4% zawiesina żelatyny


koloid żelatyny

250 $cm^3$, nalej 150 $cm^3$ wody i ogrzewaj do 80—90°C 3-4 h.

W tym czasie z kory do wody przechodzą zawarte w niej garbniki. Ale nie licz na specjalny sukces ilościowy. W warunkach, w jakich prowadzisz ekstrakcję, po pewnym czasie ustali się równowaga. Podam Ci taki przykład: jeżeli dana kora zawiera 10% garbnika, to gdy stężenie wyekstrahowanego garbnika w roztworze osiągnie 5%, dalsza ekstrakcja praktycznie już ustaje. Chcesz czy nie chcesz, garbnika w korze i tak połowa pozostanie.

Wydajność ekstrakcji możesz zwiększyć dzieląc proces na 3 — 4 fazy. Przykładowo — 100 g kory ekstrahujesz 3 — 4 razy porcjami wody po 100 $cm^3$. W ten sposób polepszysz skuteczność ekstrakcji, ale za to otrzymasz dużą objętość, bo aż 500 $cm^3$ bardzo rozcieńczonej brzeczki. Taką rozcieńczoną brzeczkę można zagęścić, ale trzeba niestety stosować zatężanie próżniowe. Dlatego w skromnych warunkach laboratoryjnych musisz się zadowolić ekstrakcją jednostopniową wiedząc, iż niestety połowa garbnika pozostanie nie wymyta w korze.

Otrzymaną w wyniku ekstrakcji brzeczkę po ostudzeniu przesącz przez bibułę. Mając już surowiec możesz przystąpić do doświadczeń i badań.

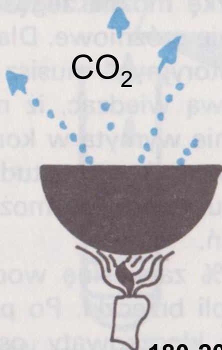
1. W probówce sporządź 3 — 4% zawiesinę wodną **żelatyny** i dodaj do niej parę kropli brzeczki. Po paru minutach na dnie zgromadzi się kłaczkowaty osad. Stanowi go koloid żelatyny strącony działaniem garbników.

2. Do probówki z 3 — 5 $cm^3$ brzeczki dodaj kilka kropli




po odparowaniu



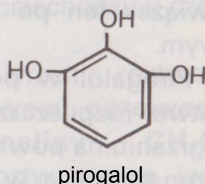

pirogalol
lub pirokatechina

wodnego roztworu **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$.** Roztwór natychmiast zciemnieje i, w zależności od rodzaju garbnika, przybierze barwę zieloną lub ciemnoniebieską. Minie jeszcze parę minut, a na dno zacznie opadać ciemny osad.

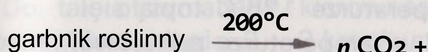
3. 4 $cm^3$ brzeczki rozcieńcz 4 $cm^3$ wody i dodaj kilka kropli wodnego 10% roztworu **chlorku sodu — NaCl.** Brzeczka zmętnieje i zacznie się z niej wytrącać kłaczkowaty osad. Obserwowane teraz przez Ciebie zjawisko polega na tak zwanym **wysalaniu koloidów.** Garbniki, tak jak i tanina, nie tworzą z wodą roztworów rzeczywistych, ale bardzo subtelną zawiesinę koloidalną. Pod działaniem mocnych elektrolitów, jak na przykład NaCl lub $NH_4Cl$, cząstki koloidalne zawieszone w roztworze zbijają się

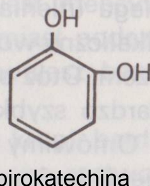
w większe zespoły i jako osad opadają na dno. (Porównaj proszę przechodzenie zolu krzemionkowego w żel, opisane w poprzednim rozdziale.)

**4.** 20 — 25 cm³ brzeczki wlej do parowniczki i rozpocznij bardzo powolne jej ogrzewanie. Celem tego zabiegu jest całkowite odparowanie wody. Gdy to już nastąpi i po brzeczce pozostanie jedynie odrobina szarawego osadu, ogrzej go do 180 — 200°C. Ogrzewanie do tej temperatury powinno trwać 10 —15 min. W wyniku tego procesu garbnik roślinny ulega rozkładowi z wydzieleniem $CO_2$ i przechodzi w **pirogalol** lub **pirokatechinę.**



pirogalol



pirokatechina

— Ba, ale jak stwierdzić — martwisz się — czy w wyniku rozkładu na gorąco garbnika roślinnego powstał rzeczywiście pirogalol lub pirokatechina? Czy są

jakieś proste reakcje umożliwiające identyfikację tych związków?

Pytanie Twoje jest zupełnie uzasadnione. Dlatego proponuję Ci teraz identyfikację obu wymienionych związków, oczywiście dostępnymi w domowym laboratorium metodami.

### *Pirogalol*

Jego oficjalna, chemiczna nazwa brzmi: **1, 2, 3-benzenotriol.** Patrząc na wzór strukturalny widzisz, że związek ten po prostu jest fenolem trójwodorotlenowym.

Pirogalol w postaci czystej tworzy białe kryształki łatwo rozpuszczalne w wodzie, etanolu i eterze. Po ogrzaniu na powietrzu do 100°C białe kryształki pirogalu brunatnieją, a w temperaturze 138°C topią się.

Pirogalol nawet już w temperaturze pokojowej łatwo ulega utlenianiu. Najłatwiej możesz to sprawdzić, gdy alkaliczny wodny roztwór pirogalolu zetknie się z powietrzem. Otóż pod wpływem tlenu z powietrza roztwór taki bardzo szybko żółknie.

Omówimy teraz najważniejsze charakterystyczne reakcje chemiczne dla pirogalolu.

Gdy do wodnego roztworu pirogalolu dodasz:

**a)** roztworu **octanu ołowiu(II) — $Pb(CH_3COO)_2$** lub **zasadowego octanu ołowiu(II) — $Pb(OH)CH_3COO$,** od razu wytrąca się biały osad. Charakterystyczne **jest**

to, że osad powstały po dodaniu zasadowego octanu ołowiu(II) pod wpływem powietrza brunatnieje;

**b)** świeżego, nie utlenionego **siarczanu żelaza(II) — $FeSO_4$,** otrzymasz tylko białawe zmętnienie. Natomiast siarczan żelaza(II) już częściowo utleniony, a więc zawierający kationy $Fe^{3+}$, powoduje zniebieszczenie roztworu, które stopniowo przechodzi w brunatnoczerwone;

**c)** roztworu **molibdenianu amonu — $(NH_4)_2MoO_4$,** powoduje on zabarwienie się całości na czerwonobrunatno;

**d)** roztworu **jodu w jodku potasu I + KI** zalkalizowanego **wodorotlenkiem sodu — NaOH,** wówczas powstająca niebieska barwa roztworu przechodzi w czerwonofioletową;

**e)** do małej ilości ogrzanego do wrzenia roztworu pirogalolu dodaj 1 $cm^3$ stężonego **kwasu octowego — $CH_3COOH$** i 4 krople 30% **formaliny — $CH_2O$.** Do tak otrzymanego klarownego roztworu, po jego ostygnięciu, dodaj 2 — 3 krople stężonego **kwasu siarkowego — $H_2SO_4$.** Pojawia się natychmiast intensywne wiśniowoczerwone zabarwienie. Natomiast podczas rozcieńczenia kwasem octowym zaobserwujesz barwę czysto czerwoną;

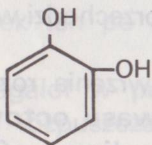
**f)** dodanie do roztworu pirogalolu paru kropli bardzo rozcieńczonego, bo zaledwie 0,1% wodnego roztworu **związku osmu,** daje w roztworach rozcieńczonych zabarwienie czerwonofioletowe, a w stężonych — niemal czarne. Ale tego już niestety nie będziesz mógł sprawdzić doświadczalnie.

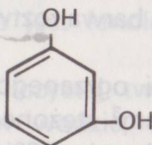
*Pirokatechina*

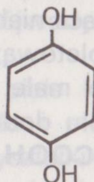
Jej oficjalna, chemiczna nazwa brzmi **1, 2-benzenodiol.** Patrząc na wzór strukturalny tego związku, podany poniżej, widzisz, iż jest to też fenol, ale tylko dwuwodorotlenowy.

Wzajemne położenie grup wodorotlenowych w pierścieniu benzenowym decyduje o właściwościach pirokatechiny. Pirokatechina ma dwóch krewnych —są nimi **hydrochinon** i **rezorcyna.**

A oto i cała trójka izomerów fenoli dwuwodorotlenowych:




pirokatechina rezorcyna hydrochinon

W stanie czystym pirokatechina tworzy bezbarwne kryształki o temperaturze topnienia 105°C. Kryształki te dobrze rozpuszczają się w wodzie, alkoholu, benzenie.

Gdy do wodnego roztworu pirokatechiny dodasz:

**a) chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$,** wówczas powstanie zabarwienie zielone, a po dodaniu **kwaśnego węglanu sodu — $NaHCO_3$** — intensywnie czerwone. Natomiast dodanie **octanu sodu** zmienia zieloną barwę roztworu na fioletową;

**b)** roztworu **octanu ołowiu(II) — $Pb(CH_3COO)_2$,** będzie się wytrącać jasny osad. Warto reakcję tę **zapamiętać,** ponieważ w obojętnych roztworach octan ołowiu(II) daje osad tylko z pirokatechiną, natomiast nie daje osadu z rezorcyną i hydrochinonem. Tak więc ta prosta reakcja pozwala Ci na identyfikację interesującego izomeru;

**c)** roztworu **molibdenianu amonu — $(NH_4)_2MoO_4$,** wówczas całość przybierze barwę czerwonobrunatną. **Zapamiętaj** tę następną reakcję charakterystyczną tylko dla pirokatechiny, gdyż również nie dają jej rezorcyna ani hydrochinon;

**d)** roztworu **kwasu fosforomolibdenowego — $H_3PO_3 \cdot 12MoO_3$,** to całość zabarwi się na trawiastozielono;

**e) amoniakalnego roztworu chlorku wapnia** (kryształki $CaCl_2$ rozpuszczone w 12% $NH_3aq$), wówczas wytrąci się trudno rozpuszczalny w wodzie szarawy osad. Osad ten odsączony i poddany działaniu powietrza początkowo zielenieje, a następnie czernieje. Jest to też łatwa i efektowna reakcja;

**f)** wodnego roztworu **wodorotlenku baru — $Ba(OH)_2$,** czyli tak zwanej wody barytowej, to wytrąci się biały osad;

**g)** stałego **metaldehydu** * i 75% **kwasu siarkowego — $H_2SO_4$,** po czym całość wymieszasz aż do rozpuszczenia metaldehydu, wówczas ciecz stopniowo

---

* Produkt polimeryzacji aldehydu octowego.

przybierze barwę różową, przechodzącą stopniowo w niebieskoczerwoną.

I jeszcze dwie bardzo czułe reakcje barwne, które przeprowadzamy dosłownie w kroplach. A oto pierwsza z nich:

Do jednej kropli roztworu pirogalolu w małej probówce dodaj 3 — 4 krople nasyconego alkoholowego roztworu *o* - dinitrobenzenu i 1—2 krople 3% roztworu **wodorotlenku sodu — NaOH.** Całą mieszaninę w probówce ogrzewaj nad małym płomykiem przez **1** min, a wtedy roztwór Twój przybierze barwę niebieską lub fioletową.

Druga reakcja polega na dodaniu do kropli roztworu pirokatechiny odrobiny stałej **fluoroglicyny** i 1 kropli **10%** roztworu **wodorotlenku sodu — NaOH.** Po chwili roztwór przybierze kolor zielony lub niebieskawo-zielony.

## I *znów podsumowanie*

Jak już przekonałeś się, zarówno pirogalol jak i pirokatechina reagują z wieloma związkami i w większości przypadków powstają barwne produkty. Ponieważ jednak użyte do tego celu odczynniki są często te same lub zbliżone, aby nie było pomyłek, przygotowałem dla Ciebie tabelkę, która jest zamieszczona obok.

| Odczynnik | Pirogalol | Pirokatechina |
| --- | --- | --- |
| Octan ołowiu(II) | biały osad | jasny osad |
| Zasadowy octan ołowiu(II) | biały osad brunatniejący na powietrzu | — |
| Siarczan żelaza(II) (świeży) | białe zmętnienie | — |
| Siarczan żelaza(II) (utleniony) | roztwór niebieski przechodzący w brunatny | — |
| Molibdenian amonu | roztwór brunatno-czerwony | roztwór brunatno-czerwony |
| Jod w jodku potasu | roztwór niebieski, przechodzący w czerwonofioletowy | — |
| Kwas octowy, formalina i kwas siarkowy | roztwór wiśniowo-czerwony | — |
| Związki osmu | roztwór czerwono-fioletowy do czerwonego | — |
| Chlorek żelaza(III) i soda | — | roztwór czerwony |
| Kwas fosforomolibdenowy | — | roztwór trawiasto-zielony |
| Chlorek wapnia woda amoniakalna | — | osad zieleniejący i czerniejący na powietrzu |

| Odczynnik | Pirogalol | Pirokatechina |
| --- | --- | --- |
| Wodorotlenek baru | — | biały osad |
| Metaldehyd i kwas siarkowy | — | roztwór różowy przechodzący w niebieskoczerwony |
| o-Dinitrobenzen | — | roztwór niebieski lub fioletowy |
| Fluoroglicyna | — | roztwór zielony do niebieskawozielonego |

I w ten sposób zakończyliśmy rozdział poświęcony taninie i jej licznej rodzinie naturalnych garbników. Znając już wiele prostych reakcji charakterystycznych możesz dalej samodzielnie wykonywać wiele efektownych doświadczeń, zwłaszcza, że potrzebne surowce są w większości dosłownie w zasięgu ręki.

Ze swej strony życzę Ci powodzenia i wiele satysfakcji.




## 3. O MIODZIE NATURALNYM I SZTUCZNYM

Czytasz raz i drugi tytuł tego rozdziału i z Twojej miny widzę, że nie jesteś zachwycony. — Czy nie tak? A może w ogóle chcesz go opuścić i zająć się od razu rozdziałem poświęconym anodowemu utlenianiu?

No, powiedz, tak czy nie?

Bąkasz z trochę obrażoną miną:

— Miodu nie lubię. I... wydaje mi się on mało atrakcyjny dla chemika!

Tak, rozumiem. Tematami godnymi chemika są proch czarny, sztuczne ognie, dymy, no jeszcze może tanina z jej różnymi barwnymi reakcjami. Ale zwykły miód? Cóż

może być w nim ciekawego? Ostrzegam Cię z góry, że taki sąd jest zupełnie fałszywy.

Popularny, pospolity miód to wspaniałe dzieło najwspanialszego laboratorium, jakim jest przyroda. A w ogóle, to dla prawdziwego chemika nigdy nie ma spraw błahych i nudnych. W każdym związku, w każdym produkcie potrafi on dostrzec coś ważnego, ciekawego. Co więcej, to właśnie chemik powinien umieć badać wszystkie produkty i z eksperymentów swych wyciągać wnioski dla siebie i dla wszystkich niechemików. I dlatego teraz zajmiemy się miodem.

Wyobraź sobie, że mamy akurat jesień, a więc okres związany między innymi z podbieraniem miodu, jego skupem i zakupem. Oczywiście, że w tych czynnościach chemik powinien mieć wiele do powiedzenia. Nawet młody chemik amator powinien znać skład miodu, wiedzieć jak on powstaje, znać jego właściwości, umieć go zbadać, wykryć zafałszowanie, czy wreszcie potrafić w razie potrzeby otrzymać jego namiastkę, a więc tak zwany miód sztuczny, jak też przygotować miody pitne.

Zaczniemy oczywiście od miodu naturalnego.

### *Powstawanie miodu*

Główne surowce, z których pszczoły wyrabiają miód, to **nektar kwiatowy i spadź,** w minimalnym procencie **inne soki roślinne,** na przykład klonu. Tu warto podkreślić, że w przypadku używania surowców do podkarmiania pszczół, a więc przede wszystkim **cukru,**

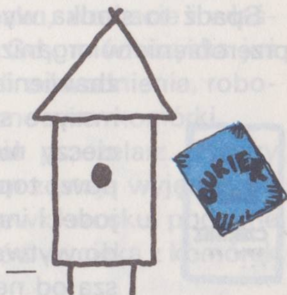



czyli sacharozy, otrzymany produkt nie może być uważany za pełnowartościowy miód. Dlatego to dokarmianie pszczół cukrem uczciwi pszczelarze prowadzą jedynie wiosną i jesienią.

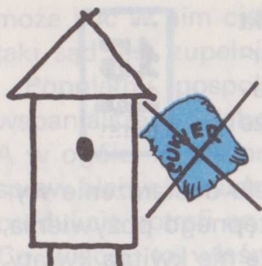
Podkarmianie wiosenne ma na celu dostarczenie wyczerpanemu zimą rojowi łatwo dostępnego pożywienia, o które wczesną wiosną, gdy jeszcze nie kwitną kwiaty, jest bardzo trudno.

Z kolei jesienią, podkarmianie cukrem odbywa się już po sezonie miodobrania, a więc gdy usuniemy z uli większość zebranego miodu. Pobierany wtedy przez pszczoły cukier powiększa ich zapasy na zimę i umożliwia łatwiejsze przetrwanie okresu niskich temperatur.

Tak postępują uczciwi pszczelarze. Natomiast nieuczciwi potrafią w pełni lata dokarmić pszczoły cukrem. Tak powstający miód nie jest pełnowartościowy, bo zawiera nieinwertowany * dwucukier — sacharozę, podczas gdy czysty naturalny miód składa się niemal wyłącznie z dwu cukrów prostych — glukozy i fruktozy. Właśnie dzięki zawartości cukrów prostych miód jest przez nasz organizm doskonale przyswajalny i ma poważne walory odżywcze.




czyli nierozłożony.



Cóż, nieuczciwe podawanie pszczołom cukru w pełni sezonu kwitnienia ma za zadanie zwiększenie uzysku miodu, który — jak wiemy — jest wielokrotnie droższy od cukru.

Na szczęście takie oszustwo jest łatwe do wykrycia. Wystarczy tylko zbadać, czy w miodzie nie ma dwucukru — sacharozy. Bo czysty miód — powtórzę — pochodzący z nektaru kwiatowego lub spadzi, zawiera niemal wyłącznie tylko same cukry proste: glukozę i fruktozę.

— A co to jest właściwie ten **nektar kwiatowy?** — pytasz.

Jest to słodka ciecz wydzielana przez rośliny w specjalnych miodownikach znajdujących się przeważnie w kwiatach.

— A co to jest **spadź?**

Spadź to słodka wydzielina mszyc, powstająca przez przerobienie w organizmie mszycy soku roślinnego i pozbawienie go białka. Wydzielona przez mszyce spadź pokrywa w postaci lepkiej cieczy nieraz całą powierzchnię liści klonów, topoli, śliw, wiśni, igieł modrzewi, jodeł i innych drzew. Spadź jako surowiec do wytwarzania miodu jest nawet cenniejsza od nektaru kwiatowego, ponieważ za-



wiera więcej soli mineralnych, a z cukrów prostych, jeszcze **melecytozę** i **maltodekstrynę,** których nie ma w nektarach. Miody spadziowe często bywają traktowane jako produkty lecznicze.

Surowce zbierane przez pszczoły, czy to będzie nektar czy też spadź, zawierają 30 do 90% wody.

Pszczoła — zbieraczka przynosi do ula w swoim wolu słodką ciecz częściowo już przerobioną ze śliną i znajdującymi się w niej zawsze enzymami i białkami. Ta ciecz już w tej fazie jest częściowo odwodniona w organizmie zbieraczki.

W ulu pszczoły odbierają od zbieraczki ten półsurowiec. Odbywa się to w ciekawy sposób. — Półprzerobiona ciecz ścieka z wola zbieraczki na języczek robotnicy i tu zostaje ponownie wymieszana ze śliną i różnymi enzymami. Tak przerobiony produkt jest poddawany dojrzewaniu. Umieszczony przez robotnice w otwartych komórkach plastra, wskutek nieustannego ruchu skrzydeł robotnic, podlega intensywnemu odparowaniu wody. Równocześnie w półprodukcie zachodzą przemiany enzymatyczne, a więc rozpad dwucukrów na cukry proste decydujące o przyszłym smaku, aromacie i właściwościach powstającego miodu. Gdy miód uzyska już odpowiedni stopień zatężenia, czyli odwodnienia, robotnice zamykają woskiem napełnione nim komórki.

Na ten właśnie moment czekał pszczelarz. Plastry z komórkami wypełnionymi miodem zostają wyjęte z ula i po ścięciu zabezpieczającej warstewki wosku, poddane wirowaniu. Podczas wirowania miód wycieka z komórek plastra.

Nim przejdziemy do opisu badania miodu dodam, że pszczoła za jednorazowym wylotem z ula zbiera około 0,015 $cm^3$ nektaru.















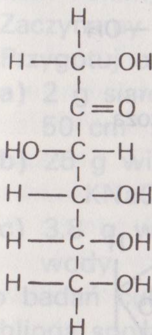



Na to więc, aby otrzymać 1 kg miodu potrzeba aż 250 000 lotów zbieraczek, a to już odpowiada pracy całego życia 1800 pszczół. Bo na to, aby zgromadzić w ulu 1 kg miodu pszczoły muszą zebrać nektar z 1,5 do 2 milionów kwiatów. Oto przykład:

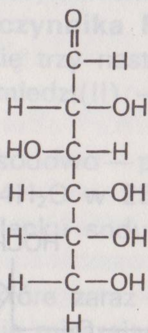
Średniej wielkości lipa z około 30 tysiącami kwiatów wytwarza w ciągu doby zaledwie 100 g nektaru, z którego w ulu po odparowaniu wody powstaje już tylko 44 g miodu.

## *Cukry proste, sacharoza i inwersja*

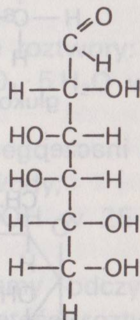
Zanim zapoznasz się ze składnikami miodu, warto poświęcić trochę czasu wymienionej już sacharozie, cukrom prostym, jak też i reakcji inwersji.



fruktoza



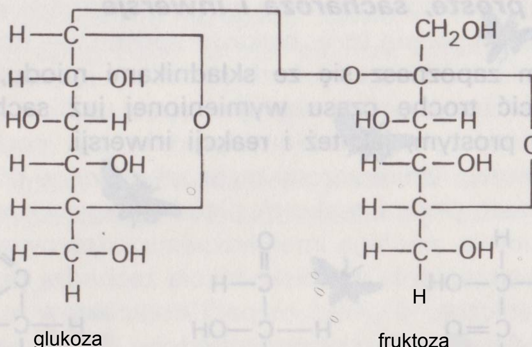
glukoza



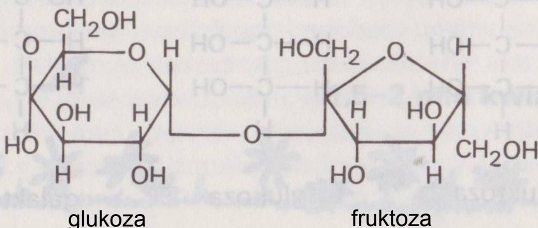
galaktoza

Najprostszymi przedstawicielami wielkiej rodziny cukrów prostych występujących w przyrodzie są:
**cukier owocowy — fruktoza;**
**cukier gronowy — glukoza;**
**galaktoza,** jeden z cukrów tworzący cukier mlekowy.

Natomiast popularny cukier buraczany bądź trzcinowy, zwany przez chemików **sacharozą,** należy już do rodziny dwucukrów. Cząsteczka sacharozy jest zbudowana z połączonych specyficznym wiązaniem 2 cząsteczek cukrów prostych — glukozy i fruktozy. Oto i wzór **sacharozy:**




lub inaczej:



Z kolei **inwersją sacharozy** określamy proces rozkładu tego dwucukru na cząsteczki **glukozy** i **fruktozy.** Inwersja sacharozy zachodzi pod wpływem enzymów zawartych w ślinie pszczół lub też przez gotowanie wodnego roztworu sacharozy z małym dodatkiem mocnego kwasu, na przykład solnego — HCl, azotowego — $HNO_3$ czy siarkowego — $H_2SO_4$.

Myślę, że skoro dalej mamy się zajmować miodem stanowiącym mieszaninę cukrów prostych: glukozy i fruktozy, a z kolei sacharoza może i bywa środkiem służącym do fałszowania miodu, to trzeba abyś wykonał reakcję inwersji i poznał podstawowe właściwości tych cukrów.

Pracę musisz zacząć od przygotowania dwóch specjalnych odczynników służących właśnie do badania cukrów. Od nazwisk badaczy, którzy je opracowali jeszcze pod koniec XIX wieku, zwą się one odczynnikiem Fehlinga i odczynnikiem Tollensa.

Zaczynamy od **odczynnika Fehlinga.**

Przygotuj oddzielnie trzy następujące roztwory:

**a)** 2 g siarczanu miedzi(II) — $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ w 50 $cm^3$ wody;

**b)** 25 g winianu sodowo-potasowego — $KNaC_4H_2O \cdot 4H_2O$ w 25 $cm^3$ wody;

**c)** 3,8 g wodorotlenku sodu — $NaOH$ w 25 $cm^3$ wody.

Do badań cukrów, które zaraz wykonamy, odczynnik Fehlinga sporządza się mieszając 2 objętości roztworu **a)** z jedną objętością roztworu **b)** i jedną objętością roztworu **c).**

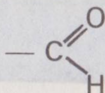
A teraz będzie mowa o **odczynniku Tollensa.**

W 100 $cm^3$, ale koniecznie **destylowanej wody,** rozpuść 10 g **azotanu srebra — $AgNO_3$** i do roztworu tego dodawaj powoli, dosłownie po kropelce, **wodę amoniakalną $NH_3aq$** i całość starannie mieszaj. Początkowo zacznie się strącać ciemny osad, który jednak w miarę dodawania następnych kropel amoniaku i stałego mieszania ulega stopniowemu rozpuszczeniu. Gdy to nastąpi, odczynnik Tollensa masz już gotowy. **Zapamiętaj** jednak od razu, że jest on nietrwały, więc przyrządza się go zawsze dopiero bezpośrednio przed badaniem. **Uwaga:** Uprzedzam Cię, że w odczynniku tym znajduje się **związek amidosrebrowy, który w stanie suchym już przy dotknięciu eksploduje.** Dlatego też **stanowczo żądam,** abyś po skończeniu doświadczeń resztę nie zużytego odczynnika **od razu** rozłożył, dodając 3 — 5 $cm^3$ **kwasu solnego.**

A teraz możemy już spokojnie przystąpić do badań cukrów.

Do dwu zupełnie czystych i suchych probówek nalej po 100 $cm^3$ — do jednej **odczynnika Fehlinga,** do drugiej zaś — **odczynnika Tollensa.** Probówki wstaw do zlewki z wodą o temperaturze 45 — 50°C i wtedy do każdej z nich dodaj po 5 $cm^3$ wodnego 20% roztworu **miodu naturalnego.** Po około 10 —15 min na dnie probówki pierwszej zgromadzi się brunatny osad, natomiast ścianki probówki drugiej staną się metaliczne, lśniące zupełnie jak lustro.

Sprawcą reakcji, które zaszły w obu Twoich probówkach, jest zawarta w miodzie glukoza. Każda cząsteczka

tego jednocukru zawiera grupę aldehydową 

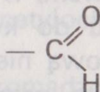
i dzięki temu glukoza odznacza się właściwościami redukującymi.

I tak glukoza reagując z odczynnikiem Fehlinga powoduje wytrącanie się czerwonego osadu **tlenku miedzi (I) — $Cu_2O$.** Natomiast z amoniakalnego roztworu $AgNO_3$ w odczynniku Tollensa glukoza wytrąca metaliczne **srebro — Ag,** które osadzając się na wewnętrznych ściankach probówki tworzy lustro.

Natomiast Twoje próby z sacharozą i obu odczynnikami, dadzą wynik ujemny.

Dziwi Cię to?

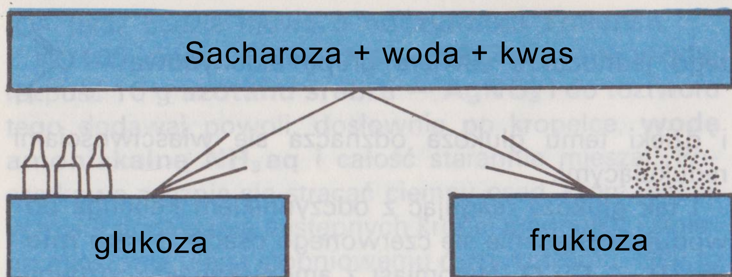
— Tak. Nie rozumiem — kiwasz głową — dlaczego sacharoza też da wynik ujemny, a ona zawiera przecież cząsteczkę glukozy? Owszem, zawiera, ale glukoza w cząsteczce sacharozy jest nieco „zdekompletowana". Popatrz tylko, proszę, uważnie na wzór sacharozy.

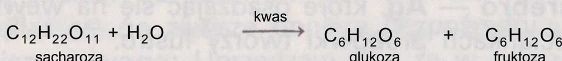
W cząsteczce glukozy po prostu brakuje .

Ale to nic straconego. Od czego znamy reakcję inwersji?

W 50 $cm^3$ wody rozpuść 20 g **cukru,** czyli sacharozy, dodaj 0,5 $cm^3$ **kwasu solnego** i całość gotuj 15 min. Pod katalitycznym działaniem kwasu w obecności wody zachodzi inwersja sacharozy, czyli rozpad dwucukru na dwa cukry proste: glukozę i fruktozę.

Reakcję tę można zapisać schematycznie.




Rozumiem. Chcesz od razu sprawdzić, czy rzeczywiście w wyniku inwersji otrzymałeś glukozę. Jestem zupełnie spokojny, że zarówno próba z odczynnikiem Fehlinga jak i z odczynnikiem Tollensa wypadnie Ci pozytywnie.

Natomiast **zapamiętaj,** ani odczynnik Fehlinga, ani Tollensa nie pozwalają na odróżnienie glukozy od fruktozy. Konieczna jest do tego **woda bromowa.** Pod jej wpływem, w obecności **$NaHCO_3$,** glukoza ulega utlenieniu do kwasu glukonowego. A fruktoza z wodą bromową nie reaguje.

Tylko **przypominam,** resztę płynu Tollensa rozłóż kwasem solnym!

### *Skład i właściwości miodu*

Skład chemiczny, a wraz z nim właściwości fizykochemiczne i organoleptyczne, czyli smakowe i zapachowe,

miodu zmieniają się w szerokich granicach w zależności od pochodzenia tego produktu.

I tak przeciętny skład miodu nektarowego, gromadzonego w komórkach plastrów, jest następujący:

około 10% nieinwertowanej sacharozy

22 —44% glukozy

32 —49% fruktozy

17 —21 % wody

0,1 — 0,2% kwasów organicznych (cytrynowy, jabłkowy, winowy, bursztynowy itp.)

2 — 4% maltodekstryny

0,8— 2,7% organicznych związków azotowych (głównie białka)

0,1 — 0,35% popiołu (substancji mineralnych)

ślady enzymów (amylaza, katalaza, inwertaza)

ślady soli mineralnych

Już śladowe zawartości enzymów w świeżym miodzie sprawiają, że po około 2 miesiącach składowania procent nieinwertowanej sacharozy spada do około 2%.

Dodatkowo w miodach nektarowych stwierdza się obecność witaminy $B_{12}$, witaminy C oraz acetylocholiny (związek obniżający ciśnienie krwi).

Przeciętny skład miodu spadziowego, gromadzonego w komórkach plastrów, jest nieco inny:

14 — 39% nieinwertowanej sacharozy

16 — 44% glukozy

29 — 48% fruktozy

18 — 25% wody

4 — 10% maltodekstryny

0,4 — 0,8% popiołu

0,01— 0,1% cukrów złożonych (melecytoza, mannit, dulcyt)

Charakterystyczną cechą miodów spadziowych jest, oprócz znacznej ilości sacharozy, zawartość maltodekstryny oraz obecność specyficznego trójcukru powstającego w organizmach mszyc.

Wygląd i właściwości organoleptyczne oraz fizyczne w zależności od pochodzenia nektaru i spadzi podaję Ci w tabeli.

**Właściwości organoleptyczne i fizyczne różnych miodów**

| **Miody nektarowe** | | | |
|---|---|---|---|
| **pochodzenie** | **barwa** | **zapach, smak** | **konsystencja i sposób krystalizacji** |
| Akacjowy | bladożółtawa | słaby, łagodny | płynny, krystalizuje późno i powoli, z zabarwieniem kremowo-żółtawym |
| Czereśniowy | brudnożółta | silny, kwiatu czereśni | płynny krystalizuje powoli, gruboziarnisto, z zabarwieniem żółtawym |
| Esparcetowy | śmietankowa do ciemnożółtej | aromatyczny | gęsto-płynny, krystalizuje szybko, drobnoziarnisto, z zabarwieniem bladożółtawym |

| Miody nektarowe | | | |
|---|---|---|---|
| **pochodzenie** | **barwa** | **zapach, smak** | **konsystencja i sposób krystalizacji** |
| Gryczany | brunatna | przypominający melasę i kwiat gryki, smak korzenny | ciągliwo-płynny, krystalizuje nierównomiernie, gruboziarnisto, z zabarwieniem ciemnożółtym |
| Górski ziołowy | ciemnożółta lub pomarańczowożółta | intensywny, smak: korzenny | gęsty, krystalizuje gruboziarnisto, z zabarwieniem brązowopomarańczowym |
| Koniczynowy | słomkowożółta | słaby, mdły, smak: bardzo słodki | płynny, krystalizuje powoli, drobnoziarnisto lub średniozarnisto, z zabarwieniem białym |
| Lipowy | zielonkawożółta lub złotożółta | zapach kwiatu lipy, smak lekko gorzkawy | płynny, krystalizuje dość powoli, średnioziarnisto, z zabarwieniem żółtym |
| Rzepakowy | przezroczystożółta | słaby, mało przyjemny, smak gorzkawy | ciągliwo-płynny, szybko zestala się masło wato lub gruboziarnisto, z zabarwieniem kremowożółtym |

| Miody nektarowe | | | |
|---|---|---|---|
| **pochodzenie** | **barwa** | **zapach. smak** | **konsystencja i sposób krystalizacji** |
| Wrzosowy | czerwonawo-brunatna | ostry, silny wrzosowy, smak: mało słodki, gorzkawy | galaretowaty, zestala się szybko, gumowato, z zabarwieniem żółtopomarańczowym |
| **Miód spadziowy** | | | |
| **pochodzenie** | **barwa** | **zapach, smak** | **konsystencja i sposób krystalizacji** |
| z drzew liściastych | brunatna, prawie czarna | bardzo słaby, smak łagodny | bardzo ciągliwy, krystalizuje powoli z ciemnym zabarwieniem brunatnym, średnioziarnisty lub ziarnowaty |
| z jodły | ciemnozielona | żywiczny | ciągliwy, krystalizuje powoli w grudach |
| ze świerka | złotożółta lub czerwona | specyficzny | ciągliwy, krystalizuje powoli, gruboziarnisto, z zabarwieniem ciemnym |
| z modrzewia | cytrynowożółta lub jasnobrunatna | specyficzny | krystalizuje gruboziarnisto, z zabarwieniem brunatnym |

| Miód z podkarmiania cukrem | | | |
|---|---|---|---|
| **pochodzenie** | **barwa** | **zapach** | **konsystencja i sposób krystalizacji** |
| — | jasnożółta | bez zapachu | ciągliwo-płynny, krystalizuje drobnoziarnisto, z zabarwieniem białym lub żółtawym |

**Musisz jednak pamiętać,** że większość miodów letnich stanowi mieszaninę miodów nektarowych z miodami spadziowymi. Dlatego też przeciętna gęstość miodu letniego wynosi około 1,4 g/cm$^3$, a zawartość suchej substancji waha się w granicach 78 — 83%.

Pora teraz wspomnieć o właściwościach leczniczych. Otóż miód odznacza się działaniem przeciwkrwotocznym, bakteriostatycznym i obniżającym ciśnienie krwi. Miód przedłuża działanie sulfonamidów i witamin z grupy B, a preparaty żelazowe zmieszane z miodem tracą swój niemiły specyficzny smak i zapach. Dzięki wielkiej zawartości cukrów prostych miód jest przede wszystkim doskonale przyswajalny, szybko zwiększa poziom cukru we krwi, a przy tym nie zakwasza organizmu. Jego wartość odżywcza wynosi 12500—13800 kJ/kg (3000 — 3300 kcal/kg).

Jak już wiesz, miód naturalny to mieszanina stężonych wodnych roztworów cukrów prostych, głównie

fruktozy i glukozy. Dobry produkt naturalny powinien zawierać około 21% wody, mieć odpowiednią kwasowość i powinny go charakteryzować określone właściwości optyczne.

Często się jednak niestety zdarza, zwłaszcza jeżeli zaopatrujemy się u pokątnych sprzedawców, że miód reklamowany jako czysty pszczeli, okazuje się mniej lub więcej zafałszowaną mieszaniną. Pełna analiza miodu jest sprawą trudną i wymaga specjalnego wyposażenia. Jednak nawet w skromnych warunkach Twego domowego laboratorim możesz zupełnie łatwo wykonać pewne oznaczenia i wykryć różne zafałszowania miodu naturalnego.

Po pierwsze muszę Ci wyjaśnić, że są dwa główne sposoby fałszowania miodu. Pierwszy, stosowany przez nieuczciwych producentów, to wspomniane już **dokarmianie pszczół roztworem cukru w okresie letnim.** Zważywszy różnicę ceny kilograma miodu i kilograma cukru, łatwo zrozumiesz pokusę, na jaką jest narażony pszczelarz. Jednak w laboratorium kontrolnym można bardzo łatwo wykryć takie nadużycie, ponieważ cukier i miód wykazują zupełnie inne właściwości optyczne.

Niestety, Ty w swoim skromnym laboratorium nie wykryjesz tego rodzaju wykroczenia, bo jest potrzebny do tego **refraktometr.** Smakowo również niewiele da się tu stwierdzić.

Natomiast drugi sposób fałszowania miodu jest stosowany najczęściej już przez pośredników i pokątnych sprzedawców. Polega on na **dodawaniu do miodu**

syropu **ziemniaczanego.** Tego rodzaju oszustwo, również niewidoczne na oko i niewyczuwalne w smaku, chemik amator jest w stanie łatwo zdemaskować.

### *Badanie miodu*

1. *Oznaczanie wody.* Przeciętna gęstość miodu wynosi 1,4 g/cm$^3$, a zawartość suchej substancji waha się w granicach 78 — 83%. Decydujący wpływ na gęstość miodu, jak też i jego lepkość, ma zawartość wody. Przy pewnej wprawie można nawet bez jakichkolwiek przyrządów określić, i to z dużą dokładnością, gęstość miodu, a więc i zawartość wody.

Badanie, a właściwie próba, polega na bacznej obserwacji strumienia miodu przelewanego z naczynia do naczynia z wysokości około 40 cm. Przy gęstości 1,30 do 1,38 g/cm$^3$, to jest zawartości suchej substancji w granicach 73 — 76%, strumień miodu wpadając do naczynia tworzy wyraźny krater na powierzchni miodu. Przy gęstości około 1,39 g/cm$^3$, to jest zawartości suchej substancji około 77%, strumień miodu układa się zupełnie płasko. Natomiast gdy gęstość wynosi 1,4 g/cm$^3$, czyli zawartość suchej masy jest 78%, wtedy strumień miodu na powierzchni wytwarza już wyraźny stożek.

Oznaczanie wody w miodzie metodami laboratoryjnymi polega na pomiarze gęstości, na przykład **areometrem,** lub na określeniu ilości odparowywanej wody. W tym ostatnim przypadku, do zważonej zlewki wlewasz 150 g miodu, ogrzewasz go do temperatury 100°C przez

2 h i ponownie ważysz. Z różnicy mas przed i po ogrzewaniu obliczysz ilość odparowanej wody. Nie powinna ona przekraczać 21%.

2. *Oznaczanie kwasowości.* Naturalna kwasowość miodu jest wywołana zawartością kwasów organicznych, takich jak cytrynowy, jabłkowy, bursztynowy, winowy i inne. Nadmierną kwasowość wywołują procesy fermentacyjne jak też i resztki kwasów mineralnych, obecnych w syropie ziemniaczanym stosowanym do fałszowania miodu. Kwasowość miodu podaje się w stopniach umownych, przy czym **jeden stopień kwasowości** odpowiada 1 $cm^3$ roztworu KOH o stężeniu 1 $mol/dm^3$ zużytego do zobojętnienia 100 g miodu.

W celu wykonania oznaczenia odważ 10 g **miodu,** rozcieńcz 50 $cm^3$ destylowanej **wody,** dodaj parę kropli roztworu **fenoloftaleiny,** starannie wymieszaj, wreszcie miareczkuj roztworem KOH o stężeniu 0,5 $mol/dm^3$ aż do wystąpienia trwałego, ale tylko lekkoróżowego zabarwienia. Wynik przelicza się na 100 g miodu i roztwór KOH o stężeniu 1 $mol/dm^3$. Średnia prawidłowa kwasowość miodu wynosi do 1 $cm^3$ roztworu KOH o stężeniu 0,5 $mol/dm^3$ na 10 g miodu.

3. *Oznaczanie popiołu.* Zawartość składników mineralnych tworzących po spaleniu popiół ściśle zależy od gatunku miodu i dlatego może się zawierać w granicach od 0,1 do 1,2% wagowych.

Największą zawartością składników wykazują się miody spadziowe. Miód uznaje się za dobry, jeżeli popiół powstający po spaleniu stanowi 0,01 do 0,8% wagowych.

W celu oznaczania masy popiołu ważysz dokładnie wyprażony tygielek porcelanowy, odmierzasz do niego około 20 g miodu i po dokładnym zważeniu powoli ogrzewasz aż do spalenia. Po wyprażeniu powstałego popiołu tygielek jeszcze raz ważysz i obliczasz masę popiołu.

**4.** *Oznaczanie skrobi i dekstryn.* Badania, które zaraz przeprowadzisz, mają za zadanie przede wszystkim wykrycie zafałszowań miodu syropem ziemniaczanym.

**a)** próba z jodkiem potasu.

W 3 — 5 $cm^3$ **wody** rozpuść 2 g **jodku potasu** — **KI.** Do roztworu tego wrzuć i potrząsając rozpuść kilka kryształków **jodu.** Jeżeli nie masz tego odczynnika, możesz użyć kupioną w aptece **jodynę.** Następnie weź 2 $cm^3$ **miodu** i 4 $cm^3$ **wody.** Po zmieszaniu całość przesącz do suchej i czystej probówki. Dodaj taką samą ilość wody, po czym wpuść 2 — 3 krople roztworu **jodu w jodku potasu** lub tyle samo kropli **jodyny.**

Jeżeli badany przez Ciebie miód był zafałszowany syropem ziemniaczanym, to natychmiast pojawi się fioletowe lub niebieskie zabarwienie.

Przerywasz mi.

— Ależ ja wiem, że jod barwi skrobię na niebiesko!

Świetnie. W próbie tej wykorzystujesz rzeczywiście fakt, że jod bardzo intensywnie barwi skrobię, czy dekstrynę na kolor niebieski czy fioletowy. Reakcja ta jest bardzo czuła. W tym miejscu należy jednak **pamiętać,** że różne dekstryny zależnie od wielkości ich cząsteczki przyjmują z jodem różne zabarwienia. I tak dekstryny wielkocząsteczkowe barwią się z jodem na niebies-

miód naturalny

tanina





mętny

miód sztuczny

tanina





klarowny

ko, a dekstryny o mniejszej cząsteczce przybierają zabarwienie fioletowe, dekstryny o jeszcze mniejszej cząsteczce — czerwone, i dalej — brunatnoczerwone, aż wreszcie dekstryny o stosunkowo bardzo małych cząsteczkach nie barwią się zupełnie po dodaniu jodu.

Ciekawe, że również pod wpływem alkoholu etylowego dekstryny wielkocząsteczkowe przyjmują postać kłaczkowatego osadu, a im cząsteczka jest mniejsza, tym na wywołanie tego zjawiska potrzeba więcej i bardziej stężonego alkoholu, a w przypadku dekstryn o stosunkowo bardzo małych cząsteczkach osad w ogóle się nie wytrąca.

Maltodekstryna znajdująca się w naturalnym miodzie, zwłaszcza w miodzie spadziowym, ma na przykład stosunkowo małą cząsteczkę, podczas gdy dekstryna pochodząca z syropu ziemniaczanego ma bardzo dużą cząsteczkę. Stąd porównanie opisanego wyżej zachowania się dużych i stosunkowo małych

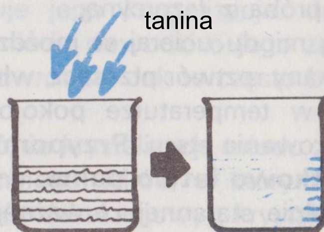
cząsteczek dekstryn wobec jodu i alkoholu stanowi podstawę do szeregu szczegółowych metod wykrywania w miodzie zafałszowań syropem ziemniaczanym.

b) próba z taniną.

30 g miodu rozpuść w 60 $cm^3$ wody. Otrzymany roztwór może być nieco mętny. Jego gęstość powinna wynosić 1,11 $g/cm^3$, a odczyn być lekko kwaśny. Weź 5 $cm^3$ takiego roztworu i dodaj 4 — 5 kropli wodnego roztworu taniny. Jeżeli całość zmętnieje, świadczyć to będzie o tym, że masz do czynienia z miodem naturalnym, niefałszowanym. Miód sztuczny w tych warunkach daje roztwór zupełnie klarowny.

I jeszcze inna próba z taniną, a dokładniej — z którymś z poznanych niedawno związków taniny.

5 $cm^3$ miodu rozpuść w 10 $cm^3$ wody, przesącz do suchej probówki i ogrzewaj w zlewce z wrzącą wodą. Po 5 min ogrzewania dodaj 0,5 $cm^3$ 5% wodnego roztworu taniny, probówkę ustaw w stojaku i czekaj 10 min. Teraz zawartość probówki przesącz i do 1 $cm^3$






klarownego roztworu przesączu dodaj 2 krople stężonego, dymiącego **kwasu solnego** — **HCl,** wreszcie wstrząsaj i dodaj 10 cm$^3$ **denaturatu.** Jeżeli miód nie był zafałszowany syropem ziemniaczanym, to całość pozostanie klarowna.

Pojawienie się zawiesiny świadczy o zafałszowaniu miodu syropem.

**c)** próba z rezorcyną.

5 g miodu ucieraj w moździerzyku z 15 cm$^3$ **eteru.** Uzyskany roztwór przesącz, wlej do parowniczki i pozostaw w temperaturze pokojowej aż do całkowitego wyparowania eteru. **Przypominam, że pary eteru są wyjątkowo łatwo palne;** wymaga to więc od Ciebie specjalnie starannej i uważnej pracy.

Pozostałość w parowniczce po wyparowaniu eteru zwilż 2 kroplami 1% wodnego roztworu **rezorcyny**

i 2 kroplami stężonego **kwasu solnego — HCl.** Całość powinna zostać bezbarwna. Natomiast pojawienie się barwy ciemnoczerwonej świadczy o zafałszowaniu miodu syropem ziemniaczanym lub cukrem.

5. *Próba popiołowa.* Teraz podam Ci jeszcze inne właściwości miodu oraz objawy występujące przy badaniu, które świadczą o zafałszowaniu.

I tak wysoka pozostałość popiołu, a zwłaszcza jeżeli występuje w nim **jon siarczanowy** $SO_4^{2-}$ lub **chlorkowy** $Cl^-$ budzi podejrzenie zafałszowania miodu syropem ziemniaczanym (kwas siarkowy lub solny pozostały z inwersji skrobi). Miód naturalny nie zawiera przecież kwasu siarkowego, lecz jedynie jego ślady i to tylko w przypadkach, gdy w okolicy są zakłady przemysłowe i stąd atmosfera bogata w dwutlenek siarki. Natomiast miód nigdy nie zawiera chloru.

### *Parę słów o krystalizacji*

Wiele nieporozumień, zwłaszcza u domorosłych „speców" od miodu wywołuje jego krystalizacja. Jedni twierdzą, że krystalizacja miodu dowodzi o jego zafałszowaniu, inni — wręcz odwrotnie. Jak to często bywa — prawda leży pośrodku.

Warto więc **zapamiętać,** że krystalizacja miodu zależy od jego składu chemicznego. Miód, w którym jest więcej cukru owocowego (miód akacjowy), krystalizuje powoli, miód zaś, w którym przeważa cukier gronowy (miód rzepakowy), krystalizuje szybko i gruboziarnisto.

Podczas krystalizacji miodu obserwuje się często, że cukier gronowy (glukoza) szybciej krystalizuje, a jego duże kryształy, jako cięższe, osiadają na dnie naczynia. Wykrystalizowana glukoza zawiera mniej niż 10% wody, stąd reszta miodu, w skład której wchodzą fruktoza i maltodekstroza, rozrzedza się. Tej nierównomiernej krystalizacji można przeciwdziałać przez codzienne **2** — 3 krotne mieszanie miodu lub wstrząsanie w czasie krystalizacji, dzięki czemu uzyskuje się pożądaną równomierną i drobną krystalizację.

Miód przechowywany w temperaturze poniżej 15°C jest odporny na fermentację i szybciej krystalizuje. Miód w temperaturze powyżej 35°C pozostaje płynny. Krystalizacji można zapobiec już u konsumenta dodając **agaru** w ilości 2% na 2 miesiące, 4% na 3 miesiące, większy dodatek może powstrzymać krystalizację nawet całkowicie. Agar rozmoczony i rozpuszczony w gorącej wodzie dodaje się do podgrzanego do 30 — 40°C miodu.

Jeszcze inną metodą przeciwdziałania krystalizacji miodu, stosowaną przez producentów, jest dodawanie minimalnych ilości **małocząsteczkowych nasyconych kwasów tłuszczowych,** na przykład izomasłowego. W tym celu pszczołom podaje się rozcieńczony wodny roztwór cukru z 3% dodatkiem kwasu izomasłowego. Pszczoły pobierają ten roztwór i mieszają go z zebranym nektarem. Dzięki temu miód staje się na wiele lat odporny na krystalizację.

### *Miód sztuczny*

**Miód sztuczny** stanowi namiastkę miodu naturalnego i jest produktem spożywczym, wyglądem, smakiem i zapachem przypominającym produkt naturalny.

Głównym składnikiem miodu sztucznego jest inwertowana sacharoza, uzyskana z syropu cukrowego, syropu ziemniaczanego lub syropu klonowego, z dodatkiem substancji barwiących i zapachowych. Miód sztuczny, w przeciwieństwie do naturalnego, ma konsystencję stałą, masłowatą barwy żółtej. Podczas wzrostu temperatury ponad pokojową (około 24°C) miód sztuczny nabiera konsystencji mazistej, a następnie ciekłej. Przeciętny skład miodu sztucznego jest następujący:

73,5% sacharozy inwertowanej (glukozy i fruktozy)
**21**% wody
5% sacharozy
0,5% substancji białkowych

Produkcja sztucznego miodu polega na inwersji sacharozy lub syropu ziemniaczanego kwasem mineralnym $H_2SO_4$, HCl lub rzadziej kwasami organicznymi (cena i czas!), a następnie na neutralizacji i wymieszaniu pozostałego produktu ze środkami barwiącymi i zapachowymi.

A teraz podam Ci przepis na samodzielne wykonanie sztucznego miodu.

Do garnka emaliowanego (koniecznie emaliowanego z uwagi na kwas, który będziesz używał) wlej 180 $cm^3$ wody, wsyp 500 g **cukru,** po czym dodaj 2 $cm^3$ 10% **kwasu solnego — HCl.** Całość postaw na małym

ogniu i stale mieszając ogrzewaj do wrzenia. Od chwili zagotowania roztwór musisz ogrzewać jeszcze przez 15 min. W tym czasie pod wpływem kwasu solnego następuje inwersja sacharozy, czyli rozbicie cząsteczek dwucukru na cząsteczki cukrów prostych: glukozę i fruktozę.

Sacharoza uległa już inwersji, więc teraz przychodzi czas na zneutralizowanie niepotrzebnego już kwasu solnego. W tym celu do roztworu dosypuj bardzo małymi porcjami tak zwanej sody oczyszczanej, czyli **wodorowęglanu sodu** (inaczej — kwaśnego węglanu sodu) — **$NaHCO_3$.** Po dodaniu każdej porcyjki sody całość dokładnie i długo mieszaj. Początkowo podczas dodawania sody roztwór będzie się pienił z powodu wydzielania się dwutlenku węgla — $CO_2$. Sodę dodawaj tak długo, aż przestaną się już wydzielać pęcherzyki $CO_2$, ale jednocześnie — proszę — zwracaj uwagę na to, aby uniknąć nadmiaru sody.

Teraz w osobnym naczyniu sporządź trochę **karmelu,** tak 2 — 3 łyżki, i tym naturalnym barwnikiem podbarwisz na gorąco swój roztwór.

— Ale ja nie umiem zrobić karmelu — oświadczasz zdecydowanie.

To nic trudnego. Do aluminiowego naczynia wsyp 4 — 5 kopiastych łyżek cukru i postaw na małym płomyku gazowym. Po paru minutach cukier zacznie się topić. Od tej chwili musisz całość energicznie mieszać i dalej ogrzewać. Stopiony cukier ma barwę lekko żółtawą, ale podczas dalszego ogrzewania ciemnieje. Gdy stopiony cukier przybierze już barwę brunatną, zgaś gaz i cały

czas mieszając dodawaj małe porcje wody. Po dodaniu 3 — 4 porcji w naczyniu otrzymasz brunatny syrop, czyli właśnie roztwór karmelu. Jego ciemna barwa pochodzi od częściowo zwęglonych cząstek sacharozy.

Pamiętaj dokładnie wyszorować naczynie, co będzie trochę kłopotliwe.

Wracamy do naszego miodu. Jego gorący roztwór wylej na przykład do kartonowego pudełka.

Jeżeli chcesz uniknąć neutralizacji kwasu solnego, to inwersję cukru możesz przeprowadzić kwasem na przykład cytrynowym. W tym celu na 1 kg cukru rozpuszczonego w 350 $cm^3$ wody dodaj sok z jednej dużej cytryny lub roztwór wodny kwasu cytrynowego możliwego do nabycia w sklepach spożywczych. Całość ogrzewaj i gotuj przez 20 min, po czym dodaj karmel i w końcu gotowy produkt wylej do naszykowanej formy.



Jako substancje zapachowe do sztucznego miodu dodawane bywają olejki: cytrynowy, pomarańczowy, malinowy, waniliowy lub następujące związki albo ich mieszaniny:

octan fenyloetylowy
octan benzylofenylowy
eter hydrochinodimetylowy
aldehyd fenylooctowy
salicylan fenyloetylowy
alkohol decylowy
wanilia

Natomiast jako środek barwiący stosuje się zawsze produkt naturalny — karmel uzyskany z sacharozy.

## *Miody pitne*

Kraj nasz od wieków słynął z doskonałych miodów, to jest rodzaju win, otrzymywanych właśnie z dobrego miodu naturalnego. Dziś Polska należy już do bardzo nielicznych krajów, w których jeszcze są produkowane te szlachetne napoje. Dlatego właśnie, aby nie zaginęła ta prastara tradycja, uważam że przede wszystkim Ty, jako chemik amator, powinieneś znać tajniki tej dawnej sztuki.

Teoretycznie produkcja miodu pitnego jest bardzo prosta. Oto wystarczy poddać fermentacji odpowiedni wodny roztwór miodu, poczekać skromne 15 — 20 lat




i już napój gotowy. Określenie „skromne" 15 — 20 lat ma swoje pełne uzasadnienie, bo najwyższej klasy miody liczą sobie 60, a nawet i 100 lat. Nic więc dziwnego, że w dawnych czasach każde pokolenie syciło, czyli przygotowywało miody pitne już dla swych wnuków, a samo pijało miody sycone przez swoich dziadków.

Do produkcji miodu pitnego używa się miodów o silnym aromacie, a więc przede wszystkim miodów nektarowych, takich jak akacjowy, lipowy, gryczany.

Pierwszą czynnością jest sporządzenie tak zwanej brzeczki miodowej. Brzeczkę otrzymuje się przez zmieszanie miodu z czystą wodą lub też wodą odpowiednio zaprawioną. I tak jeżeli brzeczkę sporządza się z czystej wody, wtedy powstaje czysty miód pitny niedoprawiany.

Z kolei, w zależności od rodzaju dopraw użytych do sporządzania brzeczki, powstają miody doprawiane, jak na przykład

— chmielowy;
— korzenny;
— ziołowy;
— korzennoziołowy;
— owocowy.

Natomiast w zależności od stosunku objętościowego miodu do wody użytej przy sporządzaniu brzeczki mamy następujące typy miodów:

— półtorak, czyli 1 część objętościowa miodu na pół części wody;
— dwójniak, czyli 1 część objętościowa miodu na 1 część wody;
— trójniak, czyli 1 część objętościowa miodu na 2 części wody;
— czwórniak, czyli 1 część objętościowa miodu na 3 części wody;

Im więcej mamy miodu w stosunku do wody, tym lepszy uzyskamy napój, ale jednocześnie tym dłużej musi trwać jego dojrzewanie. Ot, taki czwórniak jest już niezły po 10 latach, natomiast półtorak musi dojrzewać co najmniej 40 — 50 lat.

I na tym kończy się rozdział o miodzie.

No i co, powiedz teraz szczerze, czy nawet tak pozornie banalny produkt, jakim jest miód, nie dostarczył Ci wielu ciekawych doświadczeń. Czy nie rozszerzył Twojej wiedzy o wspaniałym laboratorium przyrody?

A może go nawet polubiłeś?




## 4. UTLENIANIE NA ANODZIE TEORIA I PRAKTYKA

Proponuję Ci teraz zajęcie się ciekawymi reakcjami, jakie podczas elektrolizy zachodzą na elektrodzie dodatniej, czyli właśnie na anodzie. Jak sam się niedługo przekonasz, reakcje te są nie tylko fascynujące, ale mają duże znaczenie praktyczne zarówno dla techniki przemysłowej, jak i dla każdego amatora majsterkowicza.

Jak zawsze nie obejdzie się bez odrobiny teorii, ale obiecuję, że wykonamy wspólnie również i bardzo ciekawe doświadczenia.

Na wstępie pragnę w Twojej obecności rozprawić się z dawnym, bardzo zawężonym pojęciem, które do dziś pokutuje w naszym otoczeniu. Oto pod pojęciem utleniania większość dopatruje się do dziś jedynie bezpośrednich reakcji różnych ciał, związków czy pierwiastków z tlenem. Niestety, powszechnie sądzi się, że utlenianie to tylko spalanie węgla, siarki, drewna, gazu, no może jeszcze i pokrywanie się żelaza czy miedzi warstewką tlenków tych metali.

Tymczasem dla nas, chemików, pojęcie utleniania ma o wiele szersze znaczenie. Obejmuje ono praktycznie wszelkie procesy chemiczne, w których zachodzi oddawanie przez atomy lub jony po prostu elektronów. I zaraz przykład — utlenianiem jest przejście obojętnego atomu sodu Na w jon $Na^+$, czy jonu żelaza(II) — $Fe^{2+}$ w jon żelaza (III) — $Fe^{3+}$. Analogicznym utlenianiem będzie również przejście jonu $Cl^-$ w atom Cl.

Musisz koniecznie pamiętać o tej prawidłowej definicji utleniania. Ułatwi Ci to zrozumienie wielu opisywanych w tym rozdziale reakcji, jak też uchroni w przyszłości od nieporozumień, o które w tej dziedzinie nietrudno właśnie z powodu owego przebrzmiałego dawno pojęcia.

Na tym koniec dygresji. Wracamy do naszego zasadniczego tematu.

*Utlenianie anodowe*

W naczyniu szklanym, na przykład w słoiku, napełnionym 3 — 5% wodnym roztworem **kwasu siarkowego — $H_2SO_4$** ustaw pionowo, wylotami w dół, dwie szklane probówki napełnione tym samym roztworem kwasu siarkowego. Od dołu do wylotu każdej z probówek wprowadź pałeczkę węglową z rozebranej bateryjki, oczywiście połączoną z przewodem. Koniec jednego przewodu połącz z dodatnim, a koniec przewodu drugiego z ujemnym źródłem prądu stałego, na przykład prostownika 6V.

A teraz rzut oka na rysunek. Widzisz?

Na obu węglowych pałeczkach—elektrodach pojawiają się drobniuteńkie pęcherzyki gazu, te odrywają się stopniowo od pałeczki i gromadzą w górnej części probówki. Po 20 — 30 min w probówkach zbierze się już widoczna ilość gazów z tym, że ilości te są różne. Już na oko widać, że gazu w jednej probówce jest dwa razy więcej niż w probówce drugiej.

Odpowiedz mi proszę na pytanie: Jaka to elektroda znajduje się w probówce z większą ilością gazu? Konkretnie chodzi mi o to, z jakim biegunem źródła prądu stałego jest połączona ta elektroda.

— Z ujemnym — podajesz prawidłową odpowiedź.

Tak, a więc ta elektroda jest katodą.

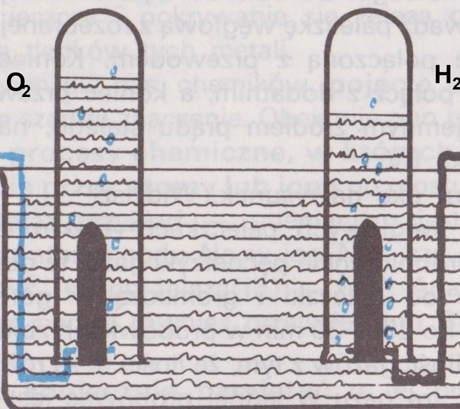
Natomiast druga elektroda, nad którą zebrało się mniej gazu i jest połączona z dodatnim biegunem źródła prądu stałego, stanowi anodę.

No dobrze — dziwisz się. — Przecież nawet przed-

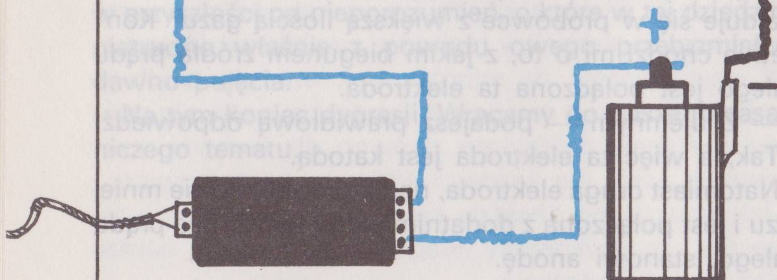
# UTLENIANIE ANODOWE



**20-30 min**




**3-5% $H_2SO_4$**

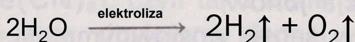


szkolak chemiczny wie, że zaszła elektroliza wody, więc w jednej probówce zebrał się tlen, a w drugiej — wodór.

A którego gazu mamy więcej?

O, teraz już nie rwiesz się tak szybko do odpowiedzi.

Przypatrz się więc tylko równaniu rozkładu dwu cząsteczek wody:



$$2H_2O \xrightarrow{\text{elektroliza}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Wynika z tego jasno, że z dwu cząsteczek wody otrzymasz dwie objętości wodoru i jedną objętość tlenu. Tak więc nad katodą zbierze się dwa razy więcej wodoru niż tlenu nad anodą.

Tlen i wodór otrzymasz również prowadząc elektrolizę wodnego roztworu **wodorotlenku sodu — NaOH** albo **wodorotlenku potasu — KOH. O** tym, że podczas elektrolizy tych roztworów na anodzie wydziela się rzeczywiście tlen, możesz się łatwo przekonać doświadczalnie, na przykład za pomocą żarzącego się drewienka.

Jednak wydzielanie się na anodzie tlenu podczas elektrolizy różnych roztworów, to jeszcze nie wszystko co się dzieje wokół anody. **Zapamiętaj** dobrze, że anoda jest jak gdyby pompą ssącą, która bardzo chętnie i skutecznie odbiera jonom elektrony. Pomimo że wspomniałem już o tym na wstępie, to celowo powtarzam jeszcze raz. — Właśnie odbieranie jonom elektronów jest określane w chemii szerokim pojęciem utleniania. Utlenianie to również i zmiana wartościowości jonów.

Utlenianiem więc określamy między innymi następujące reakcje:

— przechodzenie kationów $Fe^{2+}$ w kation $Fe^{3+}$;
— przechodzenie anionu $I^-$ w atom I.

Ogólnie jednak biorąc, reakcje, które zachodzą podczas anodowego utleniania, możemy podzielić na 3 grupy. Są to:

1) zmiana wartościowości jonów;
2) polimeryzacja jonów;
3) utlenianie w sensie dosłownym.

Postaramy się teraz wspólnie omówić wszystkie te grupy reakcji i oczywiście, co się da, sprawdzić albo potwierdzić doświadczalnie. Zgoda?

***Zmiany wartościowości***

Na początek prześledzimy doświadczalnie, czy na anodzie na przykład kationy $Fe^{2+}$ rzeczywiście utleniają się do kationów $Fe^{3+}$. Dobrze się składa, bo znamy bardzo czułe barwne reakcje chemiczne, za pomocą których możemy łatwo odróżnić kationy $Fe^{2+}$ od kationów $Fe^{3+}$.

W probówce napełnionej wodą rozpuść odrobinę jakiegokolwiek związku żelaza dwuwartościowego, na przykład $\mathbf{FeSO_4}$ czy $\mathbf{FeCl_2}$, a tak otrzymany roztwór podziel na dwie probówki. Do probówki pierwszej z roztworem soli żelaza $Fe^{2+}$ dodaj kilka kropli wodnego 3 — 5% roztworu **żelazocyjanku potasu** — $\mathbf{K_4[Fe(CN)_6]}$ zwanego potocznie od swej barwy **solą żółtą.**

Z niepokojem stwierdzasz, że w Twojej probówce nic widocznego się nie dzieje.

Stąd wyciągamy wniosek, że żelazocyjanek potasu, czyli popularna sól żółta, nie reaguje ze związkami żelaza dwuwartościowego, które dają kationy $Fe^{2+}$.

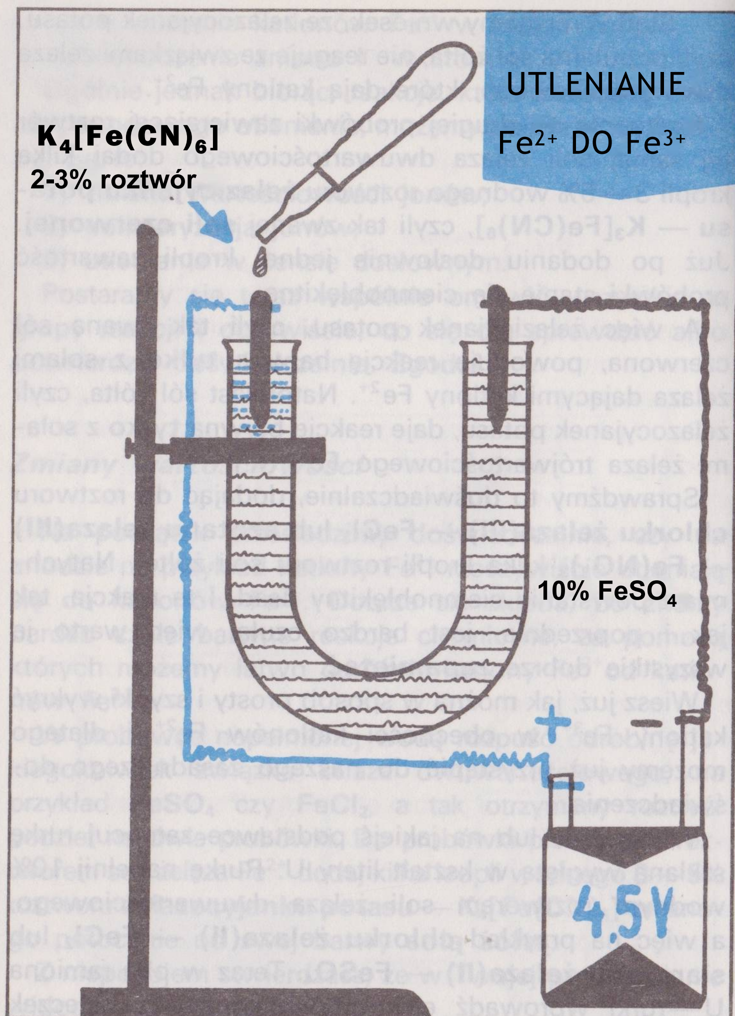
Następnie do drugiej probówki zawierającej roztwór tej samej soli żelaza dwuwartościowego dodaj kilka kropli 3 — 5% wodnego roztworu **żelazicyjanku potasu — $K_3[Fe(CN)_6]$,** czyli tak zwanej **soli czerwonej.** Juz po dodaniu dosłownie jednej kropli zawartość probówki stanie się ciemnobłękitna.

A więc żelazicyjanek potasu, czyli tak zwana sól czerwona, powoduje reakcję barwną **tylko** z solami żelaza dającymi kationy $Fe^{2+}$. Natomiast sól żółta, czyli żelazocyjanek potasu, daje reakcję barwną **tylko** z solami żelaza trójwartościowego $Fe^{3+}$.

Sprawdźmy to doświadczalnie, dodając do roztworu **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$** lub **azotanu żelaza(III) — $Fe(NO_3)_3$** kilka kropli roztworu soli żółtej. Natychmiast powstanie ciemnobłękitny osad. I ta reakcja, tak jak i poprzednia, jest bardzo czuła, więc warto je wszystkie dobrze **zapamiętać.**

Wiesz już, jak można w sposób prosty i szybki wykryć kationy $Fe^{3+}$ w obecności kationów $Fe^{2+}$ i dlatego możemy już przystąpić do naszego zasadniczego doświadczenia.

W statywie lub na jakiejś podstawce zamocuj rurkę szklaną wygiętą w kształt litery U. Rurkę napełnij 10% wodnym roztworem soli żelaza dwuwartościowego, a więc na przykład **chlorku żelaza(II) — $FeCl_2$** lub **siarczanu żelaza(II) — $FeSO_4$.** Teraz w oba ramiona U — rurki wprowadź elektrody wykonane z pałeczek


UTLENIANIE
$Fe^{2+}$ DO $Fe^{3+}$
$K_4[Fe(CN)_6]$
2-3% roztwór
10% $FeSO_4$
+
−
4,5V

węglowych i połącz jedną elektrodę z dodatnim, a drugą z ujemnym biegunem źródła prądu. Do tego celu może Ci służyć prostownik, akumulator lub nawet 4,5 V płaska bateryjka.

Do wylotu rurki szklanej, w której jest umieszczona anoda, czyli elektroda dodatnia, wpuść kilka kropli, nie więcej, 2 — 3% wodnego roztworu soli żółtej, czyli **żelazocyjanku potasu.** Początkowo roztwór w okolicy katody i anody będzie miał naturalną barwę roztworu użytej soli żelaza (II), czyli zawierającej kationy $Fe^{2+}$. Ale już po paru minutach elektrolizy roztwór w okolicy ;mody przybierze wyraźnie barwę błękitną, a więc masz prawo stwierdzić, że na anodzie nastąpiło utlenienie kationów $Fe^{2+}$ do kationów $Fe^{3+}$, co sygnalizuje nam barwa roztworu przy tej elektrodzie.

Chwilę się zastanawiasz i wreszcie pada pytanie:

— Jak do tego doszło?

Po prostu, jak już mówiłem, podczas elektrolizy anoda jest jak gdyby pompą ssącą elektrony. Dlatego kationy $Fe^{2+}$ oddają anodzie po jednym elektronie, czyli utleniają się do kationów $Fe^{3+}$.

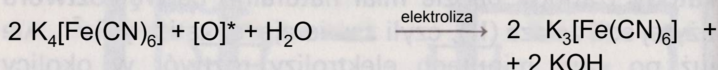
W ten właśnie sposób, to jest w wyniku anodowego utleniania, otrzymuje się w przemyśle wiele istotnych związków chemicznych. Zatrzymajmy się przy nich na chwilę.

**1. Nadmanganiany.** Elektrolizie jest poddawany wodny roztwór **manganianu potasu — $K_2MnO_4$.**

Jak łatwo stwierdzić, mangan występujący w anionie $MnO_4^{2-}$ jest na szóstym stopniu utlenienia — $\overset{+6}{Mn}$. Podczas elektrolizy roztworu manganianu na anodzie

zachodzi utlenianie i powstaje **nadmanganian potasu — $KMnO_4$.** W anionie $MnO_4^-$ mangan jest już na siódmym stopniu utlenienia — $\overset{+7}{Mn}$.

**2. Żelazicyjanki.** Podczas elektrolizy wodnego roztworu **żelazocyjanku potasu — $K_4[Fe(CN)_6]$** na anodzie zachodzi utlenianie tego związku do **żelazicyjanku potasu — $K_3[Fe(CN)_6]$** zgodnie z równaniem:



$$2\ K_4[Fe(CN)_6] + [O]^* + H_2O \xrightarrow{\text{elektroliza}} 2\ K_3[Fe(CN)_6] + 2\ KOH$$

Przypuszczam, że zaciekawiła Cię ta ostatnia reakcja. Doskonale to rozumiem. Odróżnienie manganianów od nadmanganianów jest dosyć trudne, a identyfikacja żelazicyjanku w obecności żelazocyjanku jest wprost dziecinnie łatwa.

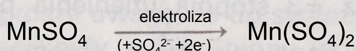
Sprawdźmy to teraz doświadczalnie.

Do takiej samej jak poprzednio rurki zgiętej w kształt litery U nalej 10 —15% wodny roztwór **soli żółtej,** czyli **żelazocyjanku.** W ramionach U - rurki zamocuj pałeczki węglowe — elektrody. Włącz prąd i do ramienia U - rurki z elektrodą dodatnią wlej parę kropli 3 — 5% wodnego roztworu dowolnej soli żelaza dwuwartościowego — $Fe^{2+}$, na przykład **$FeCl_2$** czy **$FeSO_4$.** Już po paru minutach ciecz w rurce w okolicy anody będzie przybierać szafirowe zabarwienie. Świadczy to niezbicie,

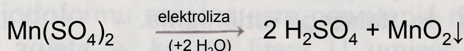
*W ten sposób oznaczamy tlen atomowy, który jest utleniaczem.

w przy anodzie nastąpiło utlenienie żelazocyjanku do żelazicyjanku.

3. **Braunsztyn — $MnO_2$.** Związek ten stosowany powszechnie w przemyśle szklarskim, chemicznym i do produkcji suchych ogniw (bateryjek) jest otrzymywany też poprzez anodowe utlenianie podczas elektrolizy wodnego roztworu **siarczanu manganu(II) — $MnSO_4$.** Jak widzisz, mangan w tym związku występuje na drugim stopniu utleniania — $\overset{+2}{Mn}$. W wyniku elektrolizy roztworu siarczanu manganu(II) na anodzie zachodzą dwie kolejne reakcje:



$$MnSO_4 \xrightarrow[(+SO_4^{2-} + 2e^-)]{\text{elektroliza}} Mn(SO_4)_2$$



$$Mn(SO_4)_2 \xrightarrow[(+2\ H_2O)]{\text{elektroliza}} 2\ H_2SO_4 + MnO_2\downarrow$$

w wyniku których wytąca się ciemny, nierozpuszczalny osad $MnO_2$. W związku tym, jak łatwo obliczysz, mangan jest już na czwartym stopniu utlenienia — $\overset{+4}{Mn}$, a więc nastąpiło anodowe utlenienie $\overset{+2}{Mn}$ do $\overset{+4}{Mn}$. Mając pod ręką swoją rurkę zgiętą w kształt litery U, możesz śmiało wykonać i tę opisaną reakcję. Ukoronowaniem jej będzie zebranie się na samym dnie rurki odrobiny czarnego osadu $MnO_2$.

4. **Regeneracja kwasu chromowego — $H_2CrO_4$.** Kwas chromowy jest powszechnie używany w przemyśle do rafinacji tłuszczów jadalnych oraz do produkcji bardzo ważnych dla farmacji i kosmetyki kwasów, a mianowicie azelainowego i pelargonowego. Zarówno do rafinacji tłuszczów jak też i do produkcji wymienionych

kwasów, jako środka utleniającego używa się **kwasu chromowego** zakwaszonego dodatkowo **kwasem siarkowym.**

Po utlenieniu związków organicznych w przemyśle tłuszczowym i farmaceutycznym kwas chromowy przechodzi w **siarczan chromu(III) —$Cr_2(SO_4)_3$.** Jak łatwo obliczysz, stopień utlenienia chromu z +6 w kwasie $H_2CrO_4$ spada do +3 w $Cr_2(SO_4)_3$. W celu zregenerowania drogiego kwasu chromowego powstającego po reakcji utleniania, roztwór siarczanu chromu(III) poddaje się elektrolizie. I wtedy w wyniku anodowego utlenienia chrom z +3 stopnia utlenienia przechodzi w $\overset{+6}{Cr}$ i powstaje ponownie kwas chromowy, który zawraca się do dalszego utleniania.

### *A teraz aniony*

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń oraz opisów procesów postawiłeś pytanie:

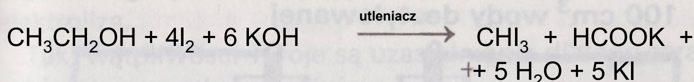
— Czy anodowe utlenianie dotyczy tylko kationów?

Ależ nic podobnego. Tak się złożyło, że dotychczas wykonywaliśmy doświadczenia tylko z utlenianiem kationów, więc Twoje pytanie jest całkowicie uzasadnione. Zapewniam Cię, że anodowemu utlenianiu podczas elektrolizy ulegają tak samo kationy jak też i aniony. Zresztą zaraz się o tym przekonasz.

Celem naszego doświadczenia będzie teraz otrzymanie jodoformu. **Jodoform** o wzorze **$CHI_3$,** czyli **trijodometan,** jest to żółty proszek o charakterystycznym

ostrym zapachu, topiący się w temperaturze 119°C i nierozpuszczalny w wodzie. Związek ten jest stosowany w medycynie, jako środek antyseptyczny. Przypominam to z powodów praktycznych.

W jednej z syntez (a jest ich kilka) jodoform powstaje w wyniku łączenia się jodu z alkoholem etylowym w obecności utleniacza, na przykład podchlorynu sodu:



$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6\ KOH \xrightarrow{\text{utleniacz}} CHI_3 + HCOOK + 5\ H_2O + 5\ KI$$

Zwróć proszę uwagę, że do syntezy tej konieczny jest jod cząsteczkowy, a nie aniony jodu $I^-$. Znając już tę syntezę jodoformu możesz sam przystąpić do działania.

Rurkę zgiętą w kształt litery U umieść w płaskim naczyniu z suchym piaskiem, całość ustaw na płycie kuchenki elektrycznej. Takie ustawienie umożliwi Ci ogrzewanie cieczy w U - rurce podczas elektrolizy do temperatury 60 — 70°C. Gotową już aparaturę widzisz na zamieszczonym rysunku. Następnie wykonaj elektrolit.

Do cylinderka miarowego wsyp 12,5 g **jodku potasu — KI,** 10 g **węglanu sodu — $Na_2CO_3$,** wlej 25 $cm^3$ 96% **alkoholu etylowego — $CH_3CH_2OH$** i wreszcie dodaj **wodę destylowaną** do objętości 100 $cm^3$. Gdy całość się już rozpuści, roztworem tym napełnij swoją U - rurkę. Włącz ogrzewanie, w wylotach U - rurki zanurz elektrody węglowe z przewodami, włącz prąd; rozpocznie się elektroliza. Jednak tym razem warunkiem powodzenia jest zastosowanie prądu o dużym natężeniu 2 — 3 A. Po 10 —15 min elektrolizy roztwór w okolicy

# OTRZYMYWANIE JODOFORMU



elektrolit:

temp. cieczy 60-70°C

10-15 min

12,5 g KI

10 g $Na_2CO_3$

25 cm³ 96% $CH_3CH_2OH$

100 cm³ wody destylowanej

piasek

2-3 A

anody wyraźnie zmętnieje i zżółknie. Po tym fakcie przerywasz elektrolizę, a mętną ciecz sączysz przez bibułę. Na sączku zbierze się odrobina żółtego osadu. Będzie nim Twój jodoform — $CHI_3$.

Widzę, że kręcisz niezdecydowanie głową. Bo z jednej strony doświadczenie niby to się udało, ale tak na dobrą sprawę, to nie bardzo wiesz, jak doszło do powstania lego żółtego proszku i jaką właściwie rolę odgrywa tu elektroliza.

Tak, wątpliwości Twoje są uzasadnione, dlatego zaraz sobie to wszystko wyjaśnimy.

Wiesz już, że do syntezy jodoformu jest potrzebny alkohol etylowy i jod atomowy. Tymczasem do sporządzenia elektrolitu użyłeś jodku potasu — KI. Co się dzieje z tym związkiem, gdy zetknie się z wodą?

— Ulega dysocjacji.

Oczywiście, tak. W wyniku dysocjacji cząsteczek KI powstają kationy $K^+$ i aniony $I^-$.

Czy teraz zaczyna Ci już coś świtać?

Obdarzone ujemnym ładunkiem aniony $I^-$ oddają anodzie po jednym elektronie i stają się obojętnymi atomami I. Aniony $I^-$ ulegają na anodzie utlenieniu do
I i w obecności sody natychmiast zaczyna się reakcja z alkoholem. Dzięki temu powstaje jodoform, który jako drobniutka zawiesina gromadzi się w roztworze.

A więc po tym doświadczeniu możemy już powiedzieć, że anodowe utlenianie i kationów, i anionów mamy omówione oraz doświadczalnie sprawdzone.

### *Polimeryzacja jonów*

Innym rodzajem bardzo ważnych reakcji utleniania, jakie zachodzą na anodzie, jest **polimeryzacja jonów.** Podobnie jak i w chemii tworzyw sztucznych, tak i tu w wyniku anodowego utleniania następuje łączenie się pojedynczych jonów w większe zespoły. Przykładem reakcji polimeryzacji jonów jest powstawanie takich anionów jak **nadtlenosiarczany,** a z nich **kwasu nadtlenosiarkowego** lub **nadtlenodwusiarczanu amonu.** Niestety, z uwagi na konieczność operowania bardzo stężonym kwasem siarkowym oraz stosowania elektrod platynowych i urządzeń destylacyjnych, „produkcję" nadtlenosiarczanów przeprowadzimy chwilowo tylko na papierze.

Warto to zrobić, zwłaszcza że właśnie w wyniku anodowego utleniania jest otrzymywany bardzo ważny dla chemii, farmacji i medycyny związek — **woda utleniona — $H_2O_2$.**

Odbywa się to podczas elektrolizy stężonego kwasu siarkowego. Na elektrodach platynowych w wyniku anodowego utleniania powstają dwa kwasy nadtlenosiarkowe:

a) **kwas nadtlenomonosiarkowy(VI) — $H_2SO_5$,** zwany **kwasem Caro** i

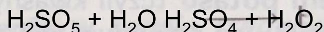
b) **kwas nadtlenodwusiarkowy(VI) — $H_2S_2O_8$.**

Kwas nadtlenodwusiarkowy(VI) reagując z wodą ulega rozkładowi na kwas nadtlenomonosiarkowy(VI), czyli kwas Caro, i kwas siarkowy:



H2S2O8 + H2O ⟶ H2SO5 + H2SO4

Z kolei tak powstający kwas Caro reaguje z wodą, w wyniku czego powstaje **kwas siarkowy** i **woda utleniona:**

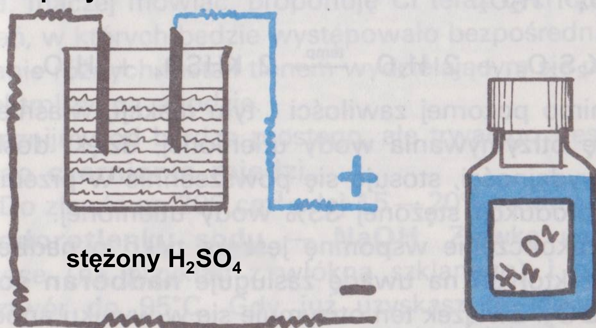


$H_2SO_5 + H_2O \; H_2SO_4 + H_2O_2$

Dzięki odpowiedniej konstrukcji elektrolizerów, w przemyśle otrzymuje się wodę utlenioną, a kwas siarkowy zawraca ponownie do elektrolizy.

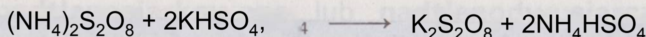
OTRZYMYWANIE WODY UTLENIONEJ

**płytki platynowe**



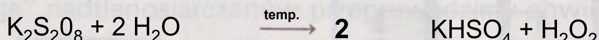

Zapoznam Cię teraz z inną, bardzo ważną, bo też wykorzystywaną na szerszą skalę w przemyśle, reakcją anodowego utleniania. Jest nią otrzymywanie **nadtlenodwusiarczanu amonu — $(NH4)_2S_2O_8$** w wyniku elektrolizy wodnych roztworów **siarczanu amonu — $(NH_4)_2SO_4$.**

Podczas elektrolizy stężonego roztworu $(NH_4)_2SO_4$ prowadzonej na elektrodach platynowych, w wyniku anodowego utleniania powstaje nadtlenodwusiarczan amonu — $(NH_4)_2S_2O_8$. Następnie na związek ten działa się **wodorosiarczanem potasu** (czyli kwaśnym siarczanem potasu) — **$KHSO_4$,** co powoduje tworzenie się **nadtlenodwusiarczanu potasu — $K_2S_2O_8$** i **wodorosiarczanu amonu** (czyli kwaśnego siarczanu amonu) — **$NH_4HS0_4$:**



$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KHSO_4, \longrightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_4HSO_4$$

Następnie w reakcji $K_2S_2O_8$ z gorącą wodą powstaje **KHSO4** i $H_2O_2$:



$$K_2S_20_8 + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{temp.}} \mathbf{2}\ KHSO_4 + H_2O_2$$

Pomimo pozornej zawiłości i tylu reakcji, właśnie tę metodę otrzymywania wody utlenionej, dzięki doskonałej wydajności, stosuje się powszechnie w przemysłowej produkcji stężonej 33% wody utlenionej.

Na zakończenie wspomnę jeszcze tylko o nadboranach, z których na uwagę zasługuje **nadboran sodu — $NaBO_3$.** Związek ten otrzymuje się w wyniku anodowego utleniania podczas elektrolizy wodnych roztworów **czteroboranu sodu $Na_2B_4O_7$,** czyli popularnego **boraksu.**

Nadborany łatwo ulegają rozkładowi z wydzielaniem aktywnego, bo atomowego tlenu. Dlatego właśnie wchodzą dziś w skład większości nowoczesnych proszków piorących.

Podobnie, bo w czasie anodowego utleniania **chlo-**

ranów, powstają **nadchlorany,** których głównym zastosowaniem jest wyrób różnych mieszanek pirotechnicznych.

### *Utlenianie w sensie tradycyjnym*

Po reakcjach utleniania kationów i anionów, a następnie po reakcjach polimeryzacji, w wyniku których powstały różne związki z przedrostkiem „nad" (nadtlenosiarczany, nadborany, nadchlorany), przejdziemy do utleniania w dawnym, tradycyjnym tego słowa znaczeniu. Inaczej mówiąc, proponuję Ci teraz cykl doświadczeń, w których będzie występowało bezpośrednie utlenianie różnych metali tlenem wydzielającym się podczas elektrolizy na anodzie.

Zacznijmy od bardzo prostego, ale trwałego i estetycznego **czernienia miedzi.**

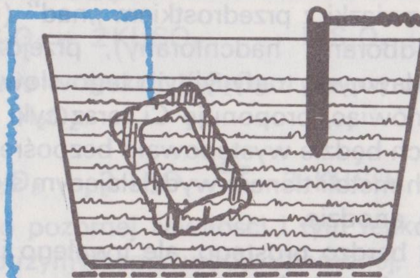
Do zlewki na 200 $cm^3$ wlej 15 — 20% wodny roztwór **wodorotlenku sodu — NaOH.** Zlewkę ustaw na płytce (na przykład z włókna szklanego) i ogrzewaj roztwór do 95°C. Gdy już uzyskasz tę temperaturę, zawieś w zlewce, wyczyszczony poprzednio do połysku, element miedziany i połącz go z dodatnim biegunem źródła prądu stałego. Katodą będzie pałeczka węglowa. W gorącym roztworze NaOH rozpoczyna się elektroliza. Już po chwili zauważysz, że anoda, czyli przedmiot miedziany wyraźnie ciemnieje, a po około 5 min staje się zupełnie czarna. Nic dziwnego, pokryła się ona warstewką czarnej powłoki utworzonej z **tlenku miedzi(II)**

# CZERNIENIE MIEDZI



5 min

15-20% NaOH

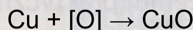


95°C





— **CuO,** Czarny tlenek miedzi(II) — CuO powstał na anodzie w wyniku bezpośredniej syntezy tlenu z miedzią:



$$Cu + [O] \rightarrow CuO$$

Tak utworzona powłoka tlenkowa na miedzi jest szczelna i doskonale związana z metalem podłoża. Po dokładnym wypłukaniu w wodzie, wysuszeniu i lekkim natłuszczeniu, powłoka taka jest bardzo trwała i ma duże walory ozdobne.

Jeżeli zamiast gorącego roztworu NaOH użyjesz zimnego 15 — 20% wodnego roztworu **węglanu sodu — $Na_2CO_3$** i będziesz prowadził elektrolizę za pomocą anody miedzianej, to teraz, w wyniku anodowego utlenienia, miedź pokryje się piękną warstewką zielonkawej **patyny.** Podobnie ma się rzecz i z **cynkiem.** Utleniając go anodowo w wodnych roztworach fosforanów, żelazicyjanków, nadmanganianów czy chromianów, możesz cynkowi nadawać różne barwy.

Prawdopodobnie te proste przepisy przydadzą Ci się jako majsterkowiczowi, gdy będziesz chciał wyrobom z miedzi czy cynku nadać różne ładne, a co ważniejsze — trwałe barwy.

### *Nieco szerzej o aluminium*

Omawianie bezpośredniego utleniania metali, jakie zachodzi na anodzie podczas elektrolizy, rozpoczęliśmy od miedzi i cynku. A teraz, niejako na deser, zajmiemy się

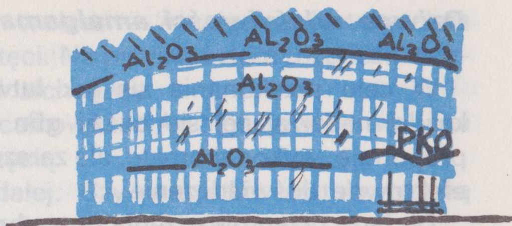
anodowym utlenianiem aluminium. Zapewniam Cię, że deser będzie obfity i smaczny, bo czeka Cię wiele doświadczeń ciekawych, efektownych, a co najważniejsze, o dużym znaczeniu praktycznym.

Na pewno obiły Ci się o uszy takie nazwy jak eloksalacja i alodynowanie. Czy umiesz jednak powiedzieć, co oznaczają te nazwy? Zapewne domyślasz się raczej niż wiesz, że chodzi tu o pewien rodzaj obróbki aluminium, ale dokładniej to nic nie potrafisz powiedzieć.

Otóż obie te nazwy, eloksalacja i alodynowanie, dotyczą powierzchniowej obróbki aluminium. Są one w praktyce amatorskiej i warsztatowej bardzo przydatne.

Zacznę od samej nazwy eloksalacja. Powstała ona z pierwszych liter wyrazów — elektrolityczna oksydacja aluminium (oksydacja to inaczej utlenianie). W języku potocznym eloksalacja, chociaż może niezupełnie słusznie, obejmuje całokształt elektromechanicznej i chemicznej obróbki aluminium. Ty powinieneś wiedzieć, że za pomocą takich procesów aluminium i jego stopom możesz nadać lśniący połysk lub jedwabisty mat, kolory żywe, ostre lub łagodne, pastelowe. Pamiętaj przy tym, że taka obróbka zapewni przedmiotom nie tylko estetyczny i przyjemny wygląd zewnętrzny, ale jednocześnie ochroni je przed matowieniem, ścieraniem i korozją.

Sztuczna biżuteria, a więc łańcuszki, broszki, klipsy, pierścionki, bransoletki, drobna galanteria domowa, osłony termosów, obudowy aparatów, tacki, ramki, pudełka, długopisy, papierośnice, gałki, pokrętła, skale przyrządów pomiarowych, aluminiowa stolarka, a nawet




wielkie płyty osłonowe budynków — wszystkie te przedmioty oraz oczywiście wiele innych tu nie wymienionych, zawdzięcza swój wygląd i trwałość właśnie procesom eloksalacji.

Ponieważ są one w zasadzie proste i możliwe do przeprowadzenia w warunkach amatorskich, zapoznam Cię z najważniejszymi czynnościami, jakie się składają na proces eloksalacji aluminium.

Mówiąc skrótowo, polega to wszystko na:

— elektrolitycznym utlenianiu powierzchni aluminium, celem wytworzenia na niej odpornej na korozję twardej i wytrzymałej mechanicznie warstewki tlenkowej — $Al_2O_3$;
— ewentualnym jej zabarwieniu;
— uszczelnieniu otrzymanej powłoki tlenkowej.

Zanim jednak zajmiemy się praktyczną stroną anodowego utleniania aluminium, proponuję Ci, abyś stwierdził doświadczalnie reaktywność aluminium z tlenem oraz poznał rodzinę tlenków i wodorotlenków tego metalu.

### *Dziwne właściwości amalgamatu glinu*

W celu przekonania się jak łatwo, chętnie, i przy każdej nadarzającej się okazji glin łączy się z tlenem, proponuję, wykonaj proste, ale zarazem i bardzo dziwne, efektowne doświadczenie.

Do jego przeprowadzenia potrzebna Ci będzie blaszka i drut aluminiowy, mała kuweta fotograficzna, porcelanowy tygielek oraz kropla rtęci.

A oto istotna **uwaga — rtęć, a zwłaszcza jej rozpuszczalne związki jak też i pary, są bardzo toksyczne.** Dlatego doświadczenie musisz wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem albo na otwartej przestrzeni. **Pamiętaj,** że ani pod wyciągiem, ani na otwartej przestrzeni nie wolno Ci dopuścić do rozlania się rtęci!

Blaszkę i drut aluminiowy już przygotowałeś. Ale widzę, że czegoś nie rozumiesz. Aha, chodzi Ci o glin i aluminium.

Słusznie. Winien Ci jestem pewne wyjaśnienie.

Otóż w języku potocznym wymiennie używa się dwu nazw — glin i aluminium. Prawidłowa nazwa „glin" jest zarezerwowana wyłącznie dla czystego pierwiastka, czy to występującego samodzielnie, czy to wchodzącego w skład związków, nazwą zaś **„aluminium"** obejmowane są wszystkie stopy oraz sam metal, lecz w stanie czystości technicznej.

Powiedz mi, proszę, co oznacza słowo **amalgamat.**

Ponieważ milczysz, więc Ci nieco podpowiem.

Synonimem słowa amalgamat jest ortęć.

— O już wiem! — wołasz. — Amalgamat jest metalem rozpuszczonym w rtęci. Na przykład złota rozpuszczonego w rtęci używali alchemicy.

Dobrze, ale nie całkowicie. Amalgamaty są stopami różnych metali z rtęcią.

A teraz pytam dalej. Czy wszystkie metale tworzą z rtęcią amalgamaty?

— Chyba wszystkie — namyślasz się.

Otóż nie. Z rtęcią nie dają stopów metale grupy żelaza, czyli żelazo, nikiel, kobalt oraz z grupy chromu: chrom, molibden, wolfram. Właśnie dlatego rtęć jest przewożona i przechowywana w naczyniach stalowych, a w lampach wypełnionych parami rtęci elektrody są wykonywane albo z molibdenu, albo z wolframu. Natomiast większość pozostałych metali, takich jak: cyna, srebro, miedź, złoto, cynk czy aluminium, tworzy z rtęcią stopy, czyli amalgamaty.

Właśnie proponuję Ci teraz wykonanie **amalgamatu glinu.**

**Aluminiową** blaszkę umieść poziomo na dnie kuwetki fotograficznej lub krystalizatorka. Zadaniem tych naczyń jest stuprocentowe wykluczenie rozlania się rtęci. Za pomocą zakraplacza połóż teraz na blaszce kropelkę **rtęci.** Możesz sobie to ułatwić wyklepując w blaszce wcześniej maleńkie zagłębienie. Mija 10 — 20 min i nic się jakoś nie dzieje. Zaczynasz się nawet denerwować.

A ja odpowiadam — bardzo dobrze, że nic się nie dzieje. Dowodzi to, że doświadczenie przebiega prawidłowo. Tak, często brak wyniku lub wynik negatywny jest

bardzo ważnym dowodem. Również gdybyś w kropelce rtęci zanurzył koniec drutu aluminiowego, też nic by się nie działo.

— Ale dlaczego? — chcesz wiedzieć.

Bo rtęć może reagować, i jak się zaraz przekonasz — reaguje z glinem, ale nie reaguje z **tlenkiem glinu** — $\mathbf{Al_2O_3}$. Czy chcemy, czy nie chcemy, nawet najlepiej oczyszczone aluminium, już po krótkiej chwili pokrywa się co prawda cieniuteńką, ale za to bardzo szczelną powłoką tlenkową. Powłoka ta powstaje samorzutnie w wyniku łączenia się tlenu atmosferycznego z powierzchnią metalu. Właśnie takie zachowanie się aluminium najlepiej świadczy o wielkiej skłonności tego metalu do tlenu. Tak więc reszta jest już jasna — utlenione aluminium nie reaguje z rtęcią. To powłoka tlenkowa pokrywająca aluminium uniemożliwia utworzenie się amalgamatu.

— Czy na pewno nie ma na to rady? — pytasz.

Jest, ale trzeba się uciec do pewnego podstępu. Spróbujmy. Uprzedzam, że czeka Cię teraz szkoła cierpliwości.

Scyzorykiem lub innym ostrym przedmiotem — podkreślam wyraźnie — koniecznie stalowym — musisz zadrapać powierzchnię aluminium, ale poprzez kropelkę rtęci. Po tej operacji pozostaw całość w spokoju przez 5 min. W tym czasie przygotuj szkło powiększające. Po upływie 5 mm przenieś pipetą swoją kropelkę rtęci z blaszki z powrotem do butelki. Jeżeli wszystkie czynności wykonałeś uprzednio prawidłowo, to w miejscu przebywania rtęci zauważysz na aluminium jakieś białe

wykwity. Nie dotykając ich niczym, obejrzyj je dokładnie przez szkło powiększające. Bez trudu dostrzeżesz krystaliczną i warstwową budowę tych wykwitów. Co ciekawsze — są one jak gdyby żywe, gdyż rosną dosłownie w oczach.

Z uwagi na atrakcyjność tego doświadczenia, proponuję Ci wykonać je w kilku miejscach na aluminiowej blaszce. Każdy baczny obserwator dostrzeże na płatkach białych wykwitów mikroskopijne, metaliczne i błyszczące punkciki. Są to maleńkie kropelki rtęci. Gdy na powierzchni zgromadzi się ich więcej, reakcja rośnięcia białych płatków ustaje.

A teraz spróbuj zapoczątkować rośnięcie białych płatków na końcu drutu aluminiowego. Koniec drutu **aluminiowego** oczyść dokładnie papierem ściernym i wprowadź go do kropelki rtęci. Następnie spróbuj go zarysować w kilku miejscach, podobnie jak **i** poprzednio, igłą lub scyzorykiem zanurzonym w tej samej kropelce rtęci. Po paru minutach na końcu drutu powstaje białawy nalot. Z upływem czasu ilość tego osadu szybko rośnie, aż powstanie piękny, pofałdowany pióropusz.

Gdybyś zadał sobie trud i wykonał analizę chemiczną swych białych płatków wyrastających niemal z powierzchni blachy czy też pręta aluminiowego, stwierdziłbyś, że tworzy je tlenek glinu — $Al_2O_3$.

Wynik ten, mocno zaskakujący, niewiele jeszcze wyjaśnia, na czym właściwie polega tego rodzaju „zaszczepienie" aluminium rtęcią, które prowadzi do „rośnięcia w oczach" płatków $Al_2O_3$. Otóż tylko czysty metaliczny glin może rozpuszczać się w rtęci, czyli tworzyć stop

— amalgamat. Natomiast metal ten już w zwykłej temperaturze pokojowej, na skutek zetknięcia się z powietrzem, pokrywa się natychmiast cieniutką warstewką tlenków. Właśnie dlatego, aby nie dopuścić do wytwarzania takiej ochronnej warstewki tlenkowej, powierzchnię aluminium zarysowałeś poprzez warstwę rtęci. Po odsłonięciu czystego podłoża rozpoczyna się reakcja z rtęcią. Rozpuszczony w rtęci glin w zetknięciu z powietrzem ulega od razu utlenieniu do białawego tlenku — $Al_2O_3$. Uwolniona w wyniku tej reakcji rtęć wytwarza nową porcję amalgamatu, który ulega utlenieniu itd. itd.

— No, dobrze — pytasz — ale dlaczego to tak rośnie?

Ponieważ objętość powstającego $Al_2O_3$ jest wielokrotnie większa od objętości samego glinu, z którego związek ten powstał. Dlatego właśnie obserwujesz rośnięcie białych płatków. Teoretycznie maleńka kropelka rtęci może wystarczyć do przemiany w tlenek dowolnej masy glinu. Jednak tylko teoretycznie, ponieważ w praktyce, na rosnących płatkach tlenku glinu gromadzą się zawsze maleńkie kropelki rtęci, a tym samym proces tworzenia się amalgamatu, a dalej i utleniania zostaje stopniowo wyciszony.

Właśnie z uwagi na te maleńkie kropelki, całe doświadczenie musisz wykonać w kuwecie, aby całkowicie wyeliminować możliwość rozproszenia się rtęci na stole czy podłodze.

*Aluminotermia*

„Żarłoczność" aluminium w stosunku do tlenu jest tak wielka, że łatwo i skutecznie odbiera on tlen swoim kolegom, innym metalom. Właśnie dzięki tej wyjątkowej reaktywności aluminium z tlenem rozwinęła się ważna gałąź techniki zwana **aluminotermią.**

Oczywiście interesuje Cię, czy będziesz mógł wykonać sam jakieś doświadczenie.

— I w ogóle na czym to praktycznie polega? — pytasz.

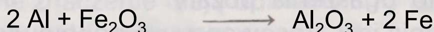
Na reakcji tlenków różnych metali z glinem i uzyskiwaniu przy tym bardzo wysokiej temperatury.

Zaczniemy od najprostszego przykładu. Oto mamy mieszaninę o składzie:

sproszkowane aluminium 2 mole, czyli 54 g

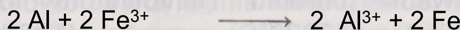
sproszkowany tlenek żelaza (III) — $Fe_2O_3$ 1 mol, czyli 160 g.

Jeżeli do takiej mieszaniny włożysz pasek folii **magnezowej** i zapalisz ją, to lokalne podgrzanie mieszaniny przez płonący magnez zapoczątkuje tę zasadniczą reakcję redukcji tlenku żelaza, która przebiegnie zgodnie z równaniem:



$$2\,Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe$$

W jej wyniku, jak możesz się sam przekonać z tego zapisu, glin ulega utlenieniu, natomiast tlenek żelaza (III) — redukcji do żelaza metalicznego



$$2\,Al + 2\,Fe^{3+} \longrightarrow 2\,Al^{3+} + 2\,Fe$$

Co jednak ważniejsze, reakcji tej towarzyszy **wy-**

**dzielanie się bardzo dużej ilości ciepła.** Zapalona magnezowym lontem mieszanina Al i $Fe_2O_3$ rozgrzewa się do około 2400°C.

— Oczywiście, że w tych warunkach zredukowane żelazo musi się stopić — oświadczasz zdecydowanie.

Tak, właśnie topienie się żelaza było jednym z pierwszych zastosowań aluminotermii. Dzięki tej reakcji można już było łączyć szyny kolejowe poprzez spawanie. Nad złączem szyn ustawiano szamotowy lejek z mieszaniną Al i $Fe_2O_3$, a boki i spód złącza zabezpieczano azbestem. Po ogrzaniu mieszaniny zapalnikiem magnezowym rozpoczynała się właściwa reakcja, a powstające w jej wyniku stopione żelazo spływało w dół i wypełniało złącza szyn.

Do czasu wynalezienia spawania elektrycznego i plazmowego mieszanina **Al** z $\mathbf{Fe_2O_3}$**,** zwana **termitem,** była szeroko stosowana także w budownictwie do łączenia różnych stalowych konstrukcji.

Niestety i ten tak pożyteczny dla ludzi proces został wykorzystany do celów wojennych, niszczycielskich. Zrzucane przez samoloty tak zwane bomby zapalające lub termitowe wzniecały bardzo groźne, a jednocześnie niemożliwe do ugaszenia pożary.

Aluminotermia jest stosowana i do pokojowych pożytecznych celów w metalurgii, na przykład przy produkcji metali odznaczających się bardzo wysoką temperaturą topnienia. Znajduje więc zastosowanie między innymi do otrzymywania chromu (temperatura topnienia 1615°C), molibdenu (2020°C), manganu (1260°C), tytanu (1500°C), a również i krzemu.

### *Tlenki i wodorotlenki glinu*

Nic nie przesadzę, jeśli powiem, że nie ma drugiego metalu, który by miał tak jak glin liczną i różnorodną aż do skrajności rodzinę tlenków i wodorotlenków.

Spotykamy w niej odmiany alotropowe tlenków mających ten sam skład chemiczny, a różniących się całkowicie właściwościami fizycznymi. Na porządku dziennym jest przyłączanie przez nie i oddawanie wody, jak też przechodzenie jednych odmian w drugie.

Część z tej wielkiej rodziny tlenków i wodorotlenków glinu występuje w przyrodzie, część wytwarzamy syntetycznie, a jeszcze inne tylko przetwarzamy.

Zacznijmy od **tlenków glinu.**

Jak już powiedziałem, glin tworzy z tlenem wielką i ważną dla nas rodzinę tlenków o ogólnym wzorze $Al_2O_3$. Ale stałość składu chemicznego nie wyklucza wcale poważnych różnic właściwości fizykochemicznych tych tlenków. Tu wszystko sprowadza się do wewnętrznej struktury związków.

Znanych jest dziś 5 odmian tlenku $Al_2O_3$, które oznacza się kolejnymi literami alfabetu greckiego. Największe praktyczne znaczenie mają odmiany α i γ $Al_2O_3$, mniejsze — β. Pozostałe pominiemy.

Pierwsza z nich — odmiana α — to naturalny korund, rubin, szafir, syntetyczny elektrokorund oraz również syntetyczne rubiny i szafiry.

Wyjątkowo twardy, silnie zanieczyszczony korund był już od wieków wydobywany i użytkowany jako materiał ścierny, zwany szmerglem.

Najszlachetniejsze odmiany naturalnego korundu to drogocenne rubiny i szafiry.

Jesteś zaskoczony:

— Syntetyczne szafiry i rubiny? Z czego, jak się je otrzymuje? — pytasz niecierpliwie.

Oczywiście z czystego, bardzo czystego $Al_2O_3$. Jednak musi on zawierać odpowiednią minimalną ilość dodatków barwiących. Gdy mamy otrzymać rubin, do $Al_2O_3$ dodajemy sole chromu, a gdy szafiry — sole żelaza i tytanu. Całość wędruje do płomienia tlenowowodorowego i ze stopionej masy powoli powstaje kryształ odpowiednio zabarwionego korundu syntetycznego.

Teraz konsekwentnie pytasz o elektrokorund.

W łuku elektrycznym stapiamy naturalny tlenek glinu, czyli minerał **boksyt.** Powstaje wtedy bardzo twarda odmiana $\alpha$. $Al_2O_3$, którą używamy między innymi do wyrobu papierów ściernych, tarcz szlifierskich, osełek.

Z kolei odmiana $\beta$ $Al_2O_3$, a jeszcze bardziej *y* tego samego tlenku powstaje na powierzchni aluminium, gdy poddaje się ją anodowemu utlenianiu.

— O, to chyba nareszcie będzie coś praktycznego dla mnie — dzielisz się swoim przypuszczeniem. — Bo termit, a tym bardziej syntetyczne korundy i elektrokorundy, nie są dobrymi tematami do eksperymentowania dla takiego amatora jak ja.

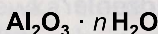
Oczywiście, masz rację, ale zanim przystąpimy do anodowego utleniania aluminium, musisz koniecznie zawrzeć choćby powierzchowną znajomość z najbliższymi krewnymi tlenków glinu, to jest z wodorotlenkami.

Teraz, mówiąc Twoim językiem „zaczną się dopiero

schody", bo krewnych jest wielu i mają przedziwne zwyczaje.

O ile wyróżnikiem w rodzinie tlenków była łatwa do stwierdzenia i zawsze jednoznaczna postać krystaliczna, o tyle wodorotlenki różnią się i postacią, i zmniejszającą się ilością przyłączonych cząsteczek wody. Tu, w przeciwieństwie do tlenków, nie ma takiej jednoznaczności, a granice podziałów bywają nieostre, płynne i ulegają zmianom.

Odmiany α i *y* $Al_2O_3$ są w wodzie nierozpuszczalne, ale reagują z mocnymi kwasami i zasadami. Natomiast większość soli glinu łatwo ulega hydrolizie, tworząc dużą rodzinę wodorotlenków, zwanych **wodzianami,** o ogólnym wzorze



$$\mathbf{Al_2O_3 \cdot \mathit{n}\,H_2O}$$

przy czym *n,* czyli ilość przyłączonych cząsteczek $H_2O$, może wynosić 1, 2 lub 3. Rodzinę wodzianów dzieli się na dwie grupy pochodzące od swych przodków, to jest od α $Al_2O_3$ i od γ $Al_2O_3$. (Dla uproszczenia będziemy już dalej opuszczać słowo „odmiana".)

I tak w wyniku przyłączenia **jednej cząsteczki $H_2O$** do α $Al_2O_3$ otrzymuje się tak zwany **diaspor** — *α* **$Al_2O_3 \cdot H_2O$,** a do γ $Al_2O_3$ — tak zwany **bemit** — γ **$Al_2O_3 \cdot H_2O$.** I diaspor, i bemit są **wodorotlenkami metaglinowymi — AlO(OH),** inaczej **$Al_2O_3 \cdot H_2O$.** Oba te wodorotlenki ogrzane do 600°C ulegają rozkładowi z tym, że z bemitu otrzymuje się γ $Al_2O_3$, a z diaspora — α $Al_2O_3$, czyli znany Ci już korund.

Dobrze byłoby żebyś **zapamiętał** przemiany, jakim ulega bemit, ponieważ zachodzą one właśnie podczas anodowego utleniania aluminium.

W wyniku przyłączenia do $Al_2O_3$ **dwu cząsteczek wody** otrzymuje się występujący w przyrodzie **boksyt — $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$.** Boksyt ogrzany do 300°C ulega rozkładowi do γ $Al_2O_3$.

No i wreszcie, po przyłączeniu **trzech cząsteczek $H_2O$** tworzy się występujący w przyrodzie **wodorotlenek ortoglinowy** γ **$Al(OH)_3$** lub **$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$** zwany **hydrargilitem.** Hydrargilit ogrzany do 360°C przechodzi w wodorotlenek metaglinowy — bemit, czyli γ $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Widzę na Twojej twarzy wyraźne objawy zmęczenia. A może to tylko znudzenie?

Przyznaję, że dawka wiedzy o tlenkach i wodorotlenkach glinu była „końska" i masz prawo być zmęczony. Przypuszczalnie zastanawiasz się też, dlaczego właściwie opisywałem te wszystkie odmiany tlenków, ich uwadnianie, odwadnianie. Czy nie lepiej by było od razu przystąpić do anodowego utleniania aluminium?

Oczywiście, że można by było tak postąpić, ale — jak sam wiesz najlepiej — książki z serii „Chemia dla Ciebie" nie są, niczym książka kucharska, suchym zbiorem przepisów, ani też systematycznymi podręcznikami. Jest bardzo łatwo i najbezpieczniej ograniczyć się do suchych przepisów. Ja w rozmowach z Tobą pragnę połączyć przyjemne z pożytecznym. Pragnę Ci podać nie tylko opisy ciekawych doświadczeń, ale i niezbędną garść informacji i wyjaśnień mechanizmów reakcji.,

Z tym ostatnim nie zawsze jest łatwo, ponieważ jeszcze wiele fizykochemicznych procesów, jak na przykład anodowe utlenianie aluminium, nie jest do końca wyjaśnione. Dlatego podaję Ci tylko fakty ogólne i bezsporne, bo sama interpretacja skomplikowanych mechanizmów fizykochemicznych ulega i będzie ulegała zmianom jeszcze przez jakiś czas.

### *Anodowe utlenianie*

Wreszcie czeka Cię proces najważniejszy — **anodowe utlenianie.** W procesie tym jest wytwarzana na obrabianym przedmiocie twarda, odporna chemicznie i mechanicznie warstewka **tlenku glinu — $Al_2O_3$.** Ta bezbarwna, przezroczysta warstewka doskonale zabezpiecza poprzednio wypolerowane powierzchnie (patrz, rys.), a jednocześnie dzięki początkowo mikroporowatej strukturze pozwala na późniejsze trwałe barwienie.

Przedmioty przeznaczone do utleniania, bezpośrednio przed zanurzeniem w kąpieli do anodowania, **wytraw** przez 1—2 min w 1**%** roztworze **kwasu azotowego — $HNO_3$ o** temperaturze 18 — 25°C.

Zabieg ten usuwa z powierzchni aluminium pasywną błonkę utrudniającą anodowe utlenianie. Po wytrawieniu w $HNO_3$ przedmiot jeszcze raz opłucz w zimnej wodzie i od razu zawieś w kąpieli utleniającej.

Najprostszą kąpielą utleniającą (o innych za chwilę) jest wodny roztwór **kwasu siarkowego.** Jeśli utleniane przedmioty chcesz następnie barwić na kolory jasne,

# POLEROWANIE ALUMINIUM

**elektrolit:**

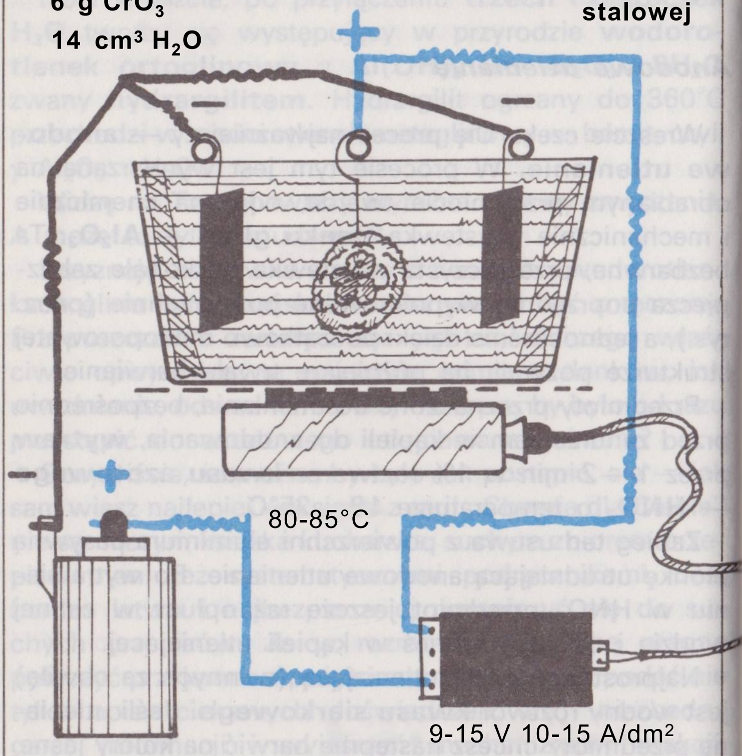
**70 $cm^3$ $H_3PO_4$**

**3 $cm^3$ $H_2SO_4$**

**6 g $CrO_3$**

**14 $cm^3$ $H_2O$**

**Katody z blachy stalowej**



to stosuj 10% roztwór kwasu siarkowego — $H_2SO_4$, gdy na ciemne, szczególnie na kolor czarny, używaj 20% roztwór tego kwasu.

Elektrolityczne utlenianie aluminium, nazywane także anodowym (bo zachodzi przecież na elektrodzie dodatniej, anodzie), możesz przeprowadzić w zwykłej wanience galwanicznej. Z biegunem dodatnim źródła prądu stałego łączysz jedną szynę, na której za chwilę zawisną utleniane przedmioty aluminiowe, a drugą szynę, na której zamocujesz pasek blachy ołowianej, łączysz z ujemnym biegunem źródła prądu stałego.

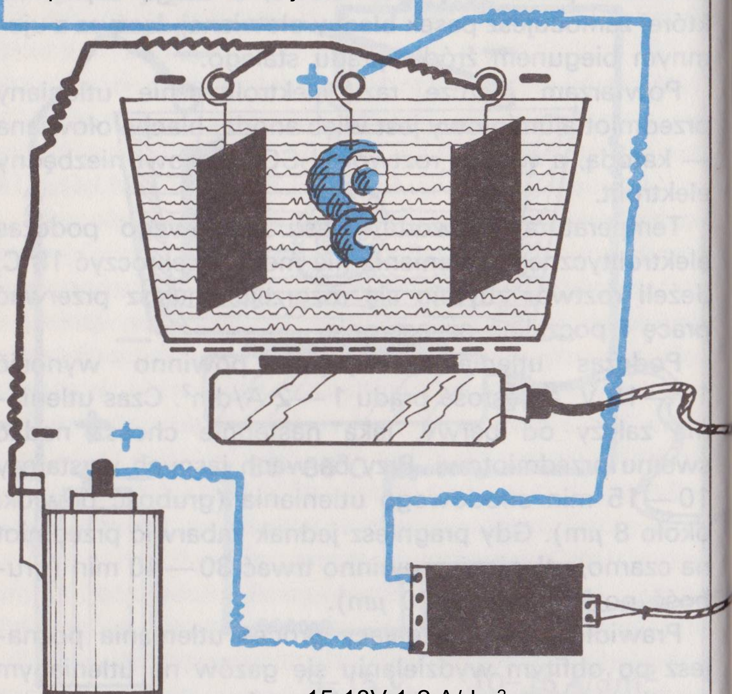
Powtarzam jeszcze raz: elektrolitycznie utleniany przedmiot aluminiowy jest więc anodą, blacha ołowiana — katodą, a wodny roztwór $H_2SO_4$ stanowi niezbędny elektrolit.

Temperatura roztworu kwasu siarkowego podczas elektrolitycznego utleniania nie może przekroczyć 18°C. Jeżeli roztwór zbytnio się rozgrzeje, musisz przerwać pracę i poczekać aż ostygnie.

Podczas utleniania napięcie powinno wynosić 15 —18 V, a gęstość prądu 1 —2 $A/dm^2$. Czas utleniania zależy od barwy, jaką następnie chcesz nadać swemu przedmiotowi. Przy barwach jasnych wystarczy 10 — 15 min anodowego utleniania (grubość powłoki około 8 μm). Gdy pragniesz jednak zabarwić przedmiot na czarno, utlenianie powinno trwać 30 — 40 min (grubość powłoki około 20 μm).

Prawidłowo przebiegający proces utleniania poznajesz po obfitym wydzielaniu się gazów na utlenianym przedmiocie. Jeśli wydzielanie gazów ustaje, będzie to

# ELEKTROLITYCZNE UTLENIANIE ALUMINIUM



dla Ciebie sygnał, że styk przedmiotu z drutem jest zły, a tym samym utlenianie już nie zachodzi.

Jeżeli nie masz prostownika, anodowanie możesz przeprowadzić i prądem zmiennym. Konieczny jest wtedy transformator obniżający napięcie z 220 V do 24 V. Schemat połączeń przy anodowaniu prądem zmiennym widzisz na rysunku na str. 164.

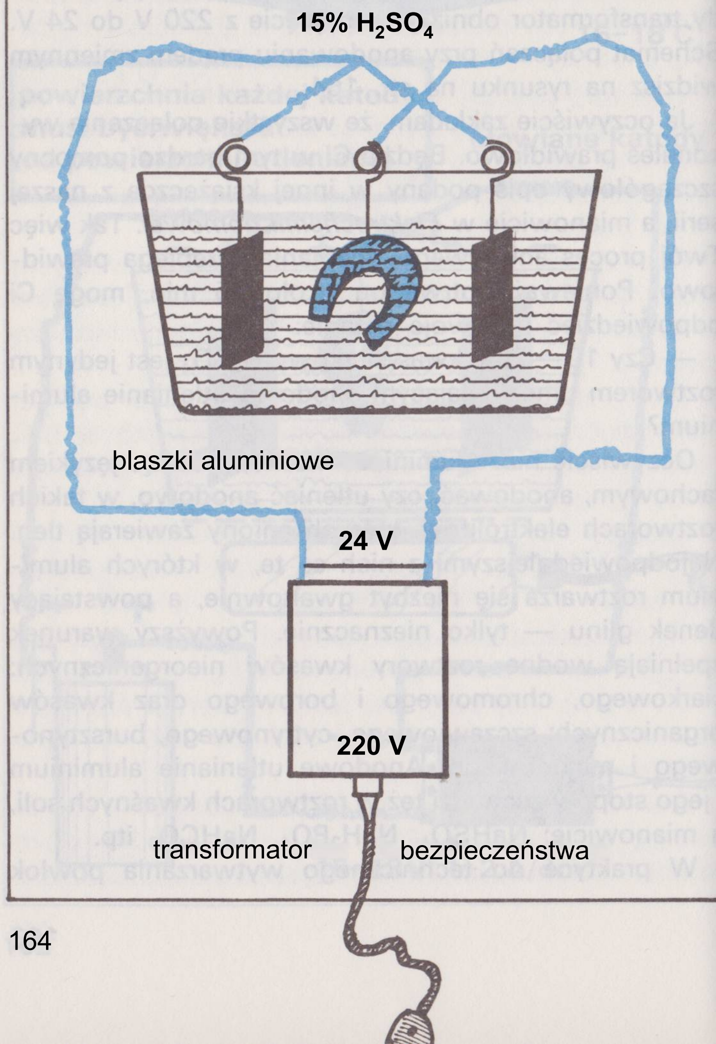
Ja oczywiście zakładam, że wszystkie połączenia wykonałeś prawidłowo. Będzie Ci w tym bardzo pomocny szczegółowy opis podany w innej książeczce z naszej serii, a mianowicie w *Elektrochemii domowej.* Tak więc Twój proces anodowego utleniania przebiega prawidłowo. Ponieważ potrwa on około 15 min, mogę Ci odpowiedzieć na Twoje pytanie:

— Czy 10 — 20% kwas siarkowy $H_2SO_4$ jest jedynym roztworem umożliwiającym anodowe utlenianie aluminium?

Oczywiście nie. Aluminium można, mówiąc językiem fachowym, anodować, czy utleniać anodowo, w takich roztworach elektrolitów, których aniony zawierają tlen. Najodpowiedniejszymi z nich są te, w których aluminium roztwarza się niezbyt gwałtownie, a powstający tlenek glinu — tylko nieznacznie. Powyższy warunek spełniają wodne roztwory kwasów nieorganicznych: siarkowego, chromowego i borowego oraz kwasów organicznych: szczawiowego, cytrynowego, bursztynowego i malonowego. Anodowe utlenianie aluminium i jego stopów zachodzi też w roztworach kwaśnych soli, a mianowicie: $NaHSO_4$, $NaH_2PO_4$, $NaHCO_3$ itp.

W praktyce do technicznego wytwarzania powłok

# ANODOWE UTLENIANIE ALUMINIUM PRĄDEM ZMIENNYM



tlenkowych na aluminium są stosowane, jako najtańsze, wodne roztwory kwasu siarkowego, szczawiowego i chromowego.

Z wymienionych elektrolitów najchętniej i najczęściej są stosowane roztwory **$H_2SO_4$,** w których otrzymujemy bezbarwne i przezroczyste powłoki, a przy tym odznaczające się bardzo dużą zdolnością absorpcji, tym samym dające się barwić barwnikami organicznymi oraz solami nieorganicznymi. Powłoki te są wyjątkowo porowate. Mają dużą ilość wąskich kapilar jednolicie rozmieszczonych na powierzchni.

Rzadziej są stosowane roztwory kwasu szczawiowego i chromowego, gdyż otrzymuje się w nich powłoki znacznie mniej porowate, a więc o ograniczonym zastosowaniu do celów dekoracyjnych. Stanowią one dobry podkład pod farby olejne i emalie, stąd ich głównym zadaniem jest ochrona metali przed korozją. Najmniej porowate powłoki powstają w roztworach kwasu chromowego. Mają one kapilary o największych średnicach i nie nadają się do barwienia.

Do roztworów elektrolitów często dodaje się jeszcze niewielkie ilości innych substancji w celu nadania powłokom odpowiednich właściwości. I tak, jeżeli roztwór kwasu siarkowego — $H_2SO_4$ zawiera 1 5 — 20% **gliceryny,** otrzymasz później powłoki miękkie i elastyczne. Takie samo działanie wywiera **fosforan amonu** i **sulfonowe kwasy aromatyczne.** Inaczej działa dodatek **kwasu szczawiowego** lub **metylocelulozy.** Zwiększa on twardość wytwarzanych powłok tlenkowych. Z kolei, aby uzyskać bardziej subtelną strukturę powłoki

tlenkowej, powinieneś do elektrolitu dodać jeden z następujących związków: **siarczan glinu, siarczan sodu, ałun chromowy, dwuchromian** lub **koloid ochronny,** na przykład **skrobię.**

Upłynęło już 1 5 min potrzebne do wytworzenia dobrej powłoki tlenkowej, możesz więc wyjąć z kąpieli swoją aluminiową blaszkę. Opłucz ją, ale bardzo starannie pod strumieniem bieżącej wody, a następnie wysusz ligniną lub bibułą.

Proponuję Ci teraz wykonanie prostego, ale zapadającego w pamięć doświadczenia. Na stole ułóż około siebie kolejno:

— utlenioną anodowo blaszkę aluminiową;
— taką samą blaszkę aluminiową, ale nieutlenioną anodowo;
— blaszkę stalową;
— blaszkę cynkową;
— blaszkę miedzianą.

Aby szanse były równe, rożek każdej z tych blaszek odtłuść starannie acetonem.

Gdy zakończysz przygotowania, na odtłuszczone powierzchnie, na każdą blaszkę nanieś pipetką lub zwykłym zakraplaczem do oczu po 1 kropli 2 — 3% wodnego roztworu dowolnego barwnika stosowanego do farbowania tkanin. Gdybyś nie mógł akurat zdobyć barwnika, to możesz do tego doświadczenia użyć barwnego atramentu lub tuszu do stempli. Po 5 min od chwili nałożenia zbierz krople ze wszystkich blaszek ligniną. No i co?

— Nic specjalnego — mruczysz niezbyt zaangażowa-

ny w doświadczenie, — Po starciu ligniną na blaszkach nie pozostało śladu po barwnych kroplach.

Ej, czy aby na wszystkich blaszkach?

Przypatrz się uważnie powierzchni blaszki aluminiowej poddanej przecież poprzednio anodowemu utlenianiu w kwasie siarkowym. Tu nawet opłukanie wodą nic nie pomoże. Po kropli został trwały barwny ślad.

— A dlaczego? — pytasz już teraz z zainteresowaniem.

Bo, jak już mówiłem, powłoka tlenku, powstająca podczas anodowego utleniania aluminium w kwasie siarkowym, jest bardzo, ale to bardzo porowata. Oglądana pod dużym powiększeniem przypomina coś w rodzaju plastra miodu. Właśnie w te mikroskopijnej wielkości, ale jednocześnie wyjątkowo liczne pory, wskutek działania różnoimiennych ładunków elektrostatycznych wnikają cząstki barwnika.

Jeśli chcesz, to możemy teraz metodą fotograficzną wykonać na aluminium jakiś rysunek lub napis. Zgoda?

— Czemu nie — odpowiadasz zaciekawiony. — Ale skąd mam wziąć światłoczułą emulsję srebrową i jak ją wykonać?

O, nie martw się. Fotograficzne napisy czy obrazy można doskonale wykonać bez drogich związków srebra w następujący sposób:

Utlenioną anodowo w kwasie siarkowym płytkę aluminium, po bardzo dokładnym wypłukaniu, umieść na 20 min w roztworze zawierającym:

| | |
|---|---|
| woda | 100 $cm^3$ |
| chlorek żelaza (III) — $FeCl_3$ | 10g |
| kwas winowy | 3g |

Kąpiel płytki w takim roztworze przeprowadź przy świetle przyciemnionym, samo suszenie — już koniecznie w ciemności. Na tak przygotowaną płytkę połóż w ciemności odpowiedni negatyw fotograficzny, albo dowolny rysunek wykonany czarnym tuszem na kalce. Naświetlenie trwa od 2 —10 min i zależy oczywiście od rodzaju użytego światła. Prawidłowo naświetlony obraz na aluminium powinien być barwy żółtej. Ale **nie zapomnij,** że jest on dosyć nietrwały i dlatego trzeba go od razu wzmocnić i utrwalić. W tym celu naświetloną płytkę zanurz do roztworu zawierającego:

| | |
|---|---|
| woda | 100 $cm^3$ |
| kwas galusowy (lub tanina lub pirogalol*) | 4g |
| kwas szczawiowy | 5g |

Jak pod dotknięciem różdżki czarodziejskiej, żółtawe linie i płaszczyzny rysunku ciemnieją, stają się czarne. Po 5 min kąpieli płytkę aluminiową wyjmij, opłucz w wodzie i osusz.

Doświadczenie udało Ci się, ale czy rozumiesz sam mechanizm reakcji, jakie w nim zaszły.

— Chlorek żelaza (III) reagując z pochodnymi taniny daje czarny osad i... — urywasz.

Zgoda, ale jaką rolę w tym doświadczeniu odgrywa powłoka tlenkowa na aluminium?

Twoje milczenie jest wymowne, więc Ci podpowiem. W mikrokanaliki powłoki tlenkowej wniknął roztwór

---

* Pirogalol — odczynnik do nabycia w sklepach z artykułami fotograficznymi.

zawierający $FeCl_3$. Pod wpływem światła w miejscach odkrytych nastąpił jego rozkład, a w nie naświetlonych — nie. Z kolei kąpiel w roztworze zawierającym pochodne taniny sprawiła, że w miejscach nie naświetlonych powstał czarny pigment. Wszystko to działo się nie na powierzchni, lecz w milionach mikroporów. Stąd rolę, jaką odgrywa mikroporowata powłoka tlenkowa na aluminium, można porównać do roli żelatyny w normalnych światłoczułych emulsjach.

Jeśli ta tematyka zainteresowała Cię bliżej, to sięgnij do innej książeczki tej serii, a mianowicie do *Fotochemii domowej.* Jak powstaje powłoka tlenkowa i dlaczego jest porowata?

A co byś powiedział na propozycję, aby powierzchnię jednej płytki aluminiowej zabarwić na 2 — 3 a może nawet i 5 różnych kolorów?

Ach, zapomniałem dodać, że nie będzie to nakładanie jednego koloru na drugi. Po prostu płytkę można podzielić na kilka pól i każde z nich zabarwić na inny kolor. To jest propozycja najprostsza, bo jeżeli umiesz rysować, to możesz na przykład na płytce aluminiowej wykonać wielobarwny geometryczny wzór czy rysunek, na przykład domu z ogrodem.

— Oczywiście, że zgoda! — wołasz. — Ale jak się do tego zabrać?

Po pierwsze trzeba anodowo utlenić płytkę aluminiową odpowiedniej wielkości, na której wykonasz proste próby wstępne.

Twoja płytka aluminiowa jest już umieszczona jako anoda w wodnym roztworze $H_2SO_4$ i pod wpływem

przepływu stałego prądu elektrycznego na jej powierzchni zaczyna powstawać potrzebna nam powłoka tlenkowa.

Sporo już mówiliśmy o tlenkach i wodorotlenkach glinu. Teraz warto skorzystać z tych wiadomości, aby wyjaśnić sam **mechanizm powstawania anodowej powłoki tlenkowej na aluminium.**

Ogólnie biorąc, podczas elektrolizy ujemnie naładowane aniony, te znajdujące się w roztworze elektrolitu, zdążają do aluminiowej anody. Tu dochodzi do ich rozładowania redukcji z wydzieleniem tlenu i następuje utlenienie metalu anody z wytworzeniem $Al_2O_3$. W tym czasie na katodzie następuje redukcja elektrody kosztem utlenienia się kationu, przy czym wydziela się wodór.

Rozpatrzmy bardziej szczegółowo proces anodowego utleniania w przypadku aluminium. Jak wiesz, elektrolitem przy anodowaniu jest przeważnie jakiś kwas. Podczas elektrolitycznego roztwarzania metalu następuje przechodzenie kationów glinowych $Al^{3+}$ do roztworu, co jest potęgowane różnicą potencjałów między elektrodami, zapewniającą stały dopływ elektronów do anody. W tej sytuacji w przestrzeni przyanodowej następuje nasycenie roztworu kationami $Al^{3+}$, przy czym zwiększa się stężenie anionów $OH^-$, wędrujących do anody.

Zmniejszanie się wartości pH (odczyn kwaśny) w strefie przyanodowej jest powodem hydrolizy powstającej soli glinowej. Najpierw wytrąca się **bezpostaciowy $Al(OH)_3$,** przekształcający się w znany Ci już **hydrargilit,** a następnie w **bemit,** oprócz którego powstają pewne ilości **diasporu.** W końcu wodziany te

(czyli uwolnione wodorotlenki) pod wpływem wydzielającego się ciepła Joule'a przechodzą w bezpostaciowy tlenek z domieszką $\gamma$ $Al_2O_3$ i małą domieszką $\alpha$ $Al_2O_3$.

Muszę jeszcze dodać, że oprócz ciepła Joule'a towarzyszącego przepływaniu prądu elektrycznego przez elektrolit, wydzielają się też znaczne ilości ciepła towarzyszącego utlenianiu się aluminium. (W tym miejscu przypominam Ci termity.) **To** właśnie dzięki dużym ilościom ciepła zachodzi znany Ci już cykl przemian wodzianów. Ale na tym jeszcze nie koniec mechanizmu tworzenia się powłoki. Spróbujemy przeanalizować fakt, ze jest ona tak **specyficznie porowata.**

Oto część tlenku wytworzonego na aluminiowej anodzie roztwarza się w kwasie, a pozostała część tlenku tworzy porowatą, ale silnie przylegającą do metalu powłokę.

Tak powstałe powłoki w stanie mokrym przewodzą prąd elektryczny, lecz po wyschnięciu mają właściwości dielektryczne. Są to powłoki tlenkowe, o zdolnościach adsorpcyjnych, dające się więc barwić barwnikami organicznymi i solami nieorganicznymi. Ze względu na swoje właściwości znajdują szerokie zastosowanie w technice jako powłoki ochronne i dekoracyjne.

W przypadku powłok tego typu, w fazie wstępnej z dużą szybkością narasta jednolita warstewka tlenku, której grubość waha się w granicach 0,01 —0,1 μm, powodując nagły wzrost potencjału elektrod. Warstwa ta, zwana graniczną, dielektryczną lub barierową, zostaje przebita prądem w bardzo wielu miejscach jednocześnie. W miejscach tych natychmiast elektrolit dyfunduje aż do

metalu, gdzie zachodzi dalej reakcja utleniania i wytworzenie nowej warstwy granicznej. Stąd wniosek, że narastanie powłoki z licznymi porami w miejscach przebić następuje nie od strony elektrolitu, lecz od strony metalu.

Proces pogłębienia się porów, które później przekształcają się w długie, wąskie kanaliki-kapilary, jest spowodowany zachodzącą w tych porach cyrkulacją elektrolitu. Stały $Al_2O_3$ ładuje się ujemnie w roztworze kwasu na przykład $H_2SO_4$ i zagęszcza na swej powierzchni dodatnie jony roztworu. Wzdłuż wypełnionych elektrolitem kapilar, prostopadłych do powierzchni anody, wytwarza się więc różnica potencjału, wywołująca ruch elektrolitu. Warstewka roztworu przylegająca do ścianek porów ma ładunek dodatni i w polu elektrostatycznym przesuwa się na zewnątrz w kierunku katody, gdy tymczasem do środka każdego z porów wpływa elektrolit z zewnątrz, obfitujący w aniony wędrujące do anody. Cyrkulacja elektrolitu wywołana tego rodzaju **elektroosmozą** odświeża roztwór kwasu powodując tworzenie się ścianek porów. Ostatecznie powstaje gruba, bo 15 — 20 µm, i wyjątkowo silnie porowata powłoka tlenkowa.

### *Sztuka barwienia*

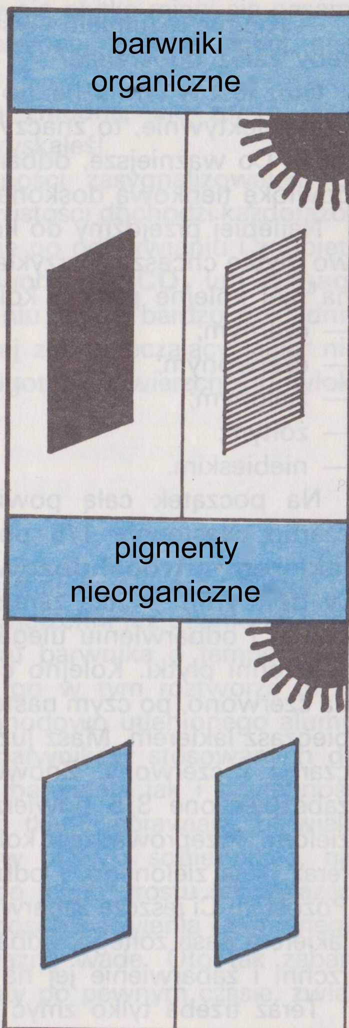
Zakończył się mój wywód teoretyczny, Ty w praktyce masz już gotową płytkę aluminiową, pokrytą anodowo wytworzoną powłoką tlenkową. Czy tak? — Ponieważ kiwasz głową, że tak, więc opłucz ją bardzo starannie

wodą i wysusz jak poprzednio. Czas teraz wyjaśnić, na czym polega metoda wielobarwnego kolorowania powłok tlenkowych. Zacznijmy od samych barwników.

Aluminiowe powłoki tlenkowe możemy barwić:
— barwnikami organicznymi;
— solami nieorganicznymi.

Większość **barwników organicznych** pod wpływem światła słonecznego powoli blednie, a wszystkie poddane działaniu 30% $HNO_3$ ulegają całkowitemu rozkładowi.

Inaczej się zachowują **sole nieorganiczne,** te są światłoodporne i niektóre tylko ulegają rozkładowi pod wpływem działania $HNO_3$. Jeżeli powłokę tlenkową na aluminium zabarwisz barwnikiem organicznym, to możesz ją bardzo łatwo odbarwić, zanurzając na 1 —5 min w 30% $HNO_3$.



— Nic nie rozumiem — stwierdzasz. — Po co barwić, żeby zaraz odbarwiać?

Otóż jest w tym sens, bo odbarwianie można prowadzić selektywnie, to znaczy tylko w określonych miejscach. Co ważniejsze, odbarwioną w $HNO_3$ aluminiową powłokę tlenkową doskonale można ponownie barwić.

Najlepiej przejdźmy do konkretów. Utlenioną anodowo płytkę chcesz na przykład zabarwić tak, by powstały na niej kolejne pasy o kolorach:

— czarnym;

— czerwonym;

— zielonym;

— żółtym;

— niebieskim.

Na początek całą powierzchnię płytki barwisz na czarno. Następnie 1/5 powierzchni płytki pokrywasz **lakierem nitrocelulozowym** lub roztworem **asfaltu w benzynie.** Płytkę zanurzasz na 1 —3 min do 30% $HNO_3$ i odbarwieniu ulega nie zabezpieczone 4/5 powierzchni płytki. Kolejno całą tę powierzchnię barwisz na czerwono, po czym następne 1/5 powierzchni zabezpieczasz lakierem. Masz już zabezpieczony lakierem pas czarny i czerwony. Znowu odbarwiasz w $HNO_3$ nie zabezpieczone 3/5 powierzchni płytki i barwisz je na zielono. Przeprowadzasz kolejne zabezpieczenie lakierem, teraz pasa zielonego, i odbarwienie reszty powierzchni. Pozostało Ci jeszcze zabarwienie na żółto, zabezpieczenie lakierem pasa żółtego, odbarwienie ostatniej 1/5 powierzchni i zabarwienie jej na niebiesko.

Teraz trzeba tylko zmyć lakier zabezpieczający (ben-

zyną lub acetonem) i oto Twoja płytka mieni się pasami kolejnych barw: czarnej, czerwonej, zielonej, żółtej, niebieskiej.

Przyznaję, że praca była żmudna, ale za to jakie wspaniałe barwne efekty uzyskałeś!

Oczywiście kolejne czynności zasygnalizowałem Ci tylko skrótowo, bo w rzeczywistości dochodzi każdorazowo bardzo dokładne płukanie po odbarwianiu i zobojętnianie w 1% wodnym roztworze $\mathbf{Na_2CO_3}$ lub $\mathbf{NH_3aq}$. Również po każdym barwieniu płytkę bardzo dokładnie się płucze i suszy, bo inaczej zabezpieczający lakier nie miałby przyczepności do wilgotnej powierzchni powłoki tlenkowej.

### *Szerzej o barwieniu*

Sam proces barwienia jest śmiesznie prosty. Polega na zanurzeniu przedmiotu o powierzchni już utlenionej anodowo do wodnego roztworu barwnika o temperaturze 45 — 55°C i pozostawieniu go w tym roztworze przez 3 —15 min. Do barwienia anodowo utlenionego aluminium używa się zwykłych barwników stosowanych do tkanin. Właśnie ta prostota barwienia jak i dostępność organicznych barwników do tkanin sprawiają, że wielu niezorientowanych amatorów ułatwia sobie pracę, nie domyślając się skutków, albo je po prostu lekceważąc.

Niestety, ten tak prosty sposób barwienia utlenionego aluminium ma bardzo poważną wadę. Oto tak zabarwione aluminiowe przedmioty po pewnym czasie, zwła-

szcza gdy są na słońcu lub w podwyższonej temperaturze, zaczynają blaknąć. Nie jest to wina aluminium ani też powłoki tlenkowej, lecz niskiej światłoodporności pospolitych, a więc łatwych do nabycia, barwników organicznych.

Co prawda istnieją specjalne barwniki organiczne tak zwane **poloksalowe,** charakteryzujące się podwyższoną światłoodpornością, ale nie są one dostępne dla Ciebie — amatora-majsterkowicza. Tymczasem większość eksperymentatorów nie wie, że nawet w skromnych warunkach domowych do trwałego barwienia aluminium światłoodpornego oraz wytrzymałego na podwyższoną temperaturę i na działanie pary wodnej, trzeba stosować tylko **pigmenty nieorganiczne.** Ich użycie wymaga jednak powłok tlenkowych o grubości co najmniej 20 μm, czyli anodowanie musi trwać co najmniej 30 min.

Zapewne zainteresowała Cię ta raczej mało znana metoda trwałego barwienia aluminium. A poza tym, któż jak nie chemik-eksperymentator powinien ją poznać i opanować.

— Na czym więc polega ta metoda trwałego barwienia aluminium? — pytasz.

Po wytworzeniu na aluminium powłoki tlenkowej, o grubości co najmniej 20 μm, przedmiot dokładnie płucze się w wodzie, następnie przenosi do kąpieli barwiącej sporządzonej z soli nieorganicznych. Barwienie powłok tlenkowych za pomocą związków nieorganicznych może być jedno- lub dwustopniowe.

### *Barwienie jednostopniowe*

Przy barwieniu jednostopniowym gama możliwych do uzyskania barw jest mała, ale za to sam proces łatwy i tani.

W tabeli podaję Ci sole nieorganiczne stosowane do barwienia jednostopniowego.

**Sole nieorganiczne do jednostopniowego barwienia powłok tlenkowych na aluminium**

| Nazwa soli | Wzór chemiczny soli | Barwa otrzymanej powłoki |
|---|---|---|
| Szczawian amonowo-żelazowy | $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot x\ H_2O$ | złota |
| Dwuchromian potasu | $K_2Cr_2O_7$ | żółta lub pomarańczowa |
| Azotan miedzi(II) i nadmanganian potasu | $Cu(N0_3)_2$<br>$KMnO_4$ | czarna |
| Siarczan miedzi(II)* | $CuSO_4$ | jasnoniebieska |
| Siarczan niklu(II)* | $NiSO_4$ | jasnozielona |
| Siarczan manganu(II)* | $MnSO_4$ | jasnoczerwona |

*Stosowanie tych soli wymaga bardzo długiego uszczelniania zabarwionych powłok, to znaczy przez 3 min na 1 µm grubości powłoki tlenkowej.

Stężenie tych soli w kąpielach barwnych wynosi 5 — 40 g/dm$^3$ wody, temperatura kąpieli 40 — 60 °C, a czas barwienia — 6 — 15 min.

Z metod jednostopniowych najpopularniejsze jest bar-

wienie na kolor złoty w wodnym roztworze **szczawianu amonowo-żelazowego — $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.**

Po zakończeniu barwienia przedmioty musisz uszczelnić we wrzącej wodzie, ale koniecznie destylowanej. Czas uszczelniania to 2 min na każdy mikrometr grubości powłoki.

***Barwienie dwustopniowe***

Niekiedy wyższym stopniem wtajemniczenia chemicznego jest trwałe barwienie aluminium metodą dwustopniową. Daje ono znacznie większe możliwości kolorystyczne.

Chcesz wiedzieć — jak ono przebiega?

Proszę bardzo.

Przedmiot aluminiowy ze świeżo wytworzoną powłoką tlenkową zanurz na odpowiedni czas do pierwszej kąpieli zawierającej wodny roztwór odpowiedniej **soli** (patrz tab. s. 182 i 183). Podczas tego procesu w porach powłoki tlenkowej gromadzi się związek, którego kation w przyszłej reakcji z odpowiednim anionem soli z drugiej kąpieli da Ci w porach pożądanej barwy trwały pigment nieorganiczny. Po kąpieli pierwszej barwiony przedmiot płucz dokładnie w wodzie i od razu przenoś do kąpieli drugiej. Kąpiel druga też jest wodnym roztworem, ale odpowiedniej **soli nieorganicznej.** Z chwilą zanurzenia przedmiotu do kąpieli drugiej w porach powłoki tlenkowej zachodzą reakcje chemiczne. Mianowicie, jak już mówiłem, obecny w porach kation soli z pierwszej

kąpieli tworzy z anionem soli z drugiej kąpieli pożądany przez Ciebie barwny pigment.

Po wyjęciu z drugiej kąpieli przedmioty są już zabarwione i teraz płucz je dokładnie w wodzie i uszczelniaj we wrzącej wodzie destylowanej. Czas uszczelniania 2 min na 1 μm grubości powłoki tlenkowej.
Składy kąpieli do dwustopniowego barwienia powłok anodowych na aluminium podaję Ci w tabeli na s. 182.

***Pamiętaj o uszczelnianiu***

Niezależnie od sposobu barwienia powłok, a więc jedno- czy wielokolorowego, barwnikiem organicznym, albo solami nieorganicznymi, a nawet powłoki w ogóle niebarwione **muszą być poddane uszczelnieniu.** Jest to obowiązkowa czynność końcowa. Inaczej mówiąc, każda anodowo wytwarzana na aluminium powłoka tlenkowa musi być poddana procesowi uszczelniania.

Na szczęście jest on bardzo, ale to bardzo łatwy, bo polega na gotowaniu w wodzie przedmiotu aluminiowego pokrytego powłoką tlenkową.

Znając Twoją przekorę już odpowiadam na pytanie, które chcesz zadać.

— A co się stanie, jeśli powłoki tlenkowej nie uszczelnię?

Oczywiście świat się nie zawali, ale za to nie zostaną zamknięte te miliony dziurek-porów w Twojej powłoce. Nie uszczelniona powłoka tlenkowa jest miękka, łatwo

ulega zarysowaniu, a przez swą wielką porowatość nie chroni aluminium przed korozją. Barwnik z porów łatwo się wymywa, za to w porach chętnie gromadzi się bardzo trudny do usunięcia kurz, tłuszcz i brud. Słowem, same wady.

Natomiast powłoka prawidłowo uszczelniona jest twarda, skutecznie chroni metal przed korozją, a dzięki gładzi swej powierzchni nie chłonie brudu i jest łatwa do utrzymania w czystości.

— A co się właściwie dzieje podczas tego uszczelniania? — pytasz.

Podczas gotowania w wodzie przedmiotów aluminiowych o tlenkowych powłokach zachodzą znane Ci już procesy uwadniania tlenków glinu i tworzenia się wodzianów. I tak uwodnieniu ulegają: bezpostaciowa odmiana $Al_2O_3$ i odmiany $\gamma$ oraz a $Al_2O_3$. Jednocześnie powstają krystaliczne jednowodziany **$Al_2O_3 \cdot H_2O$** o przewadze bemitu.

Ponieważ każdy, powstający w tym procesie, jednowodzian $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ma większą objętość od bezwodnego $Al_2O_3$, powoduje to „pęcznienie" powłoki i w rezultacie zaciskanie się porów.

Po prawidłowym uszczelnieniu zupełnie już znikają pory, a więc taka powłoka nie może już być barwiona.

Pod określeniem „prawidłowe uszczelnienie" kryje się:

— czystość wody;

— odczyn wody;

— temperatura;

— czas.

Zawarte zawsze w wodzie gruntowej związki wapnia, magnezu i żelaza wiążą się w nierozpuszczalne cząstki z tlenkiem glinu uniemożliwiając jego prawidłowe uwodnienie. Stąd wniosek dla Ciebie, że do uszczelniania trzeba stosować **wodę destylowaną.**

Odczyn wody powinien wynosić 5,5 do 6,5 pH. Odczyn bardziej kwaśny powoduje nadtrawienie powłoki, bardziej alkaliczny daje powłoki „pulchne", miękkie, pokryte białym, łatwo ścierającym się nalotem. Nieodpowiedni odczyn wody uszczelniającej powoduje też niszczenie bądź wymywanie barwnika.

Jak już wspomniałem, temperatura wody podczas uszczelniania powinna wynosić 95°C, czyli praktycznie będzie to woda wrząca.

Ważny jest też i czas uszczelniania. Wzrasta on wraz z grubością powłoki.

Średnio powinien wynosić 3 min na 1 µm grubości powłoki tlenkowej, czyli:

15 min na 5 µm

30 min na 10 µm

60 min na 20 µm

Kończąc już sprawy związane z uszczelnianiem powłok tlenkowych, podam Ci bardzo łatwy sposób kontroli jakości uszczelniania.

Na badaną powłokę nałóż kroplę wodnego roztworu dowolnego barwnika organicznego lub atramentu i po jednej minucie zmyj ją wodą. Na dobrze uszczelnionej powierzchni nie pozostaje żaden ślad barwnika. Przy niepełnym uszczelnieniu widoczna jest blada, barwna plamka. Natomiast gdy powłoka była w ogóle nieusz-

## Sole nieorganiczne do dwustopniowego barwienia powłok tlenkowych

| **Kąpiel pierwsza** | **Kąpiel druga** | **Powstający pigment** | **Barwa** |
|---|---|---|---|
| $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$* | $KMnO_4$ (20 °C) | tlenek kobaltu | żółta, brązowa, czarna |
| $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$** | | $Fe_2O_3$ | żółta, brunatna |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 0,1% żółty siarczek amonu | siarczki miedzi | zielonkawo-brunatna |
| $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ | | PbS | brunatna |
| $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ | | CoS | szaroczarna |
| $CdCl_2 \cdot 1/2\ H_2O$*** | | CdS | żółta |
| $SeO_2$ | | Se + S | żółtopomarańczowa |
| $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ | $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | błękit pruski | niebieska |
| | $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ | żelazocyjanek żelaza(II) | |
| | $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ | żelazocyjanek kobaltu | różowa |

* Można stosować inne związki Co.

** Roztwór $Fe^{2+}$ powoli się utlenia, gdy nie dodaje się reduktorów.

*** Można stosować inne sole Cd.

| Kąpiel pierwsza | Kąpiel druga | Powstający pigment | Barwa |
|---|---|---|---|
| $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$ | $NH_4VO_3$(1%) | zasadowy wanadynian żelaza (II) | zielonkawożółta |
| Tkanina | $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ | | zielonoczarna |
| | $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$ | | żółtopomarańczowa |
| | $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | | fioletowa |
| Kwas galusowy | $Na_2CO_3$ (1%) | | żółta |
| | $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ | | żółtozielona (jasna) |
| | $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ | | żółtopomarańczowa |
| | $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 7H_2O$ | | fioletowa |
| $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ | $K_2CrO_4$ | $PbCrO_4$ | żółta |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | | $ZnCrO_4$ | |
| $AgNO_3$ | | $Ag_2CrO_4$ | czerwona |
| Szczawian amonowo-żelazowy | | tlenek żelaza(III) | żółta |

czelniona, ślad po kropli jest bardzo wyraźny i o intensywnej barwie.

Do tego rodzaju badań oczywiście nie możny stosować mazaków czy pisaków napełnionych tuszem wodoodpornym.

*

* *

Zamykając ten rozdział poświęcony reakcjom na anodzie i elektrolitycznemu anodowemu utlenianiu, wspomnę jeszcze tylko, że ten sam proces znalazł zastosowanie i w chemii organicznej. I tak na przykład stosuje się anodowe utlenianie glukozy przy produkcji na skalę przemysłową kwasu glukonowego, a w wyniku też anodowego utleniania antracenu powstaje podstawowy surowiec do syntez licznych barwników — antrachinon.




## 5. RZECZ O BIELENIU

I ten rozdział powstał dzięki pytaniom, jakie Ty i Twoi koledzy zadawali mi w swoich listach. Wśród szarzyzny beznadziejnych pytań dotyczących zakupu odczynników i sprzętu oraz próśb o receptę, jak szybko zostać chemikiem - eksperymentatorem, zdarzają się na szczęście i listy poważne, rzeczowe, zmuszające przy opracowywaniu odpowiedzi do sporego wysiłku. I to dopiero daje satysfakcję z pracy.

Ostatnio w czasie segregowania odpowiedzi na listy

zorientowałem się, że często przewijały się takie pytania jak:

— czym barwić drewno, słomę, skóry, pióra, tkaniny? a dalej:

— jak i czym preparować trofea myśliwskie?

— jak przygotować kość do rzeźbienia w niej?

W ten sposób dowiedziałem się, że Tobie i Twoim kolegom konieczne są wiadomości o **bieleniu** rozmaitych surowców.

Nie jest jeszcze dla Ciebie jasna geneza tego rozdziału?

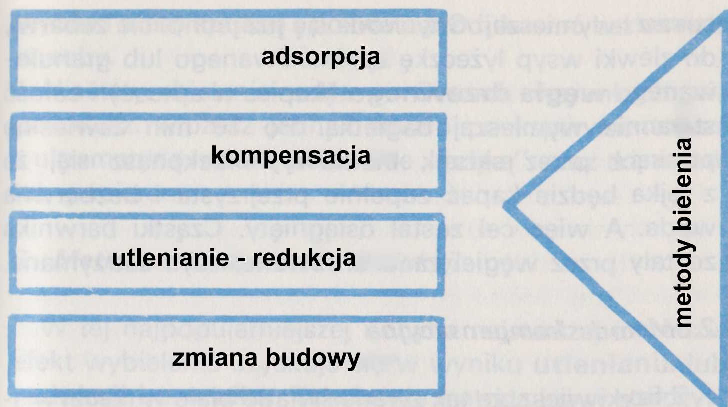
— Nie — odpowiadasz. — Co może mieć wspólnego barwienie drewna, barwienie słomy czy preparowanie trofeów myśliwskich z bieleniem?

A jednak ma. Na to bowiem, aby równo i trwale zabarwić na przykład drewno czy słomę, materiały te należy wstępnie wybielić. Również i preparowanie poroży kozłów, jeleni czy szabel dzików jest połączone zawsze z bieleniem kości.

### *O bieleniu ogólnie*

Chcąc uniknąć na przyszłość jakichkolwiek nieporozumień, powiemy sobie na wstępie, co rozumiemy przez pojęcie bielenie.

Otóż dla chemików **bielenie** jest to proces, w wyniku którego następuje odbarwienie danego materiału. Cel ten, a więc odbarwienie, możesz uzyskać różnymi, bo aż czterema metodami.




1. *Metoda adsorpcyjna*

Metodę tę stosuje się przede wszystkim do zabarwionych cieczy i gazów. I tak na przykład filtrując przez **węgiel aktywny** zabarwioną atramentem wodę, uzyskasz efekt wybielenia, ponieważ węgiel aktywny zaadsorbuje na swej powierzchni cząstki barwników atramentu. Substancji o podobnym działaniu do węgla aktywnego jest wiele. Wymienię te najpopularniejsze. Są to **węgiel kostny, ziemia okrzemkowa, żel krzemionkowy.** Właśnie metodą adsorpcji są bielone w technice na przykład sok buraczany, roślinne oleje jadalne, parafina, woski.

Sprawdź to doświadczalnie.

Do zlewki pojemności 250 $cm^3$ nalej **wody,** dodaj do niej parę kropel (ale nie parę $cm^3$) **atramentu** lub

**tuszu** i wymieszaj. Gdy woda się już jednolicie zabarwi, do zlewki wsyp łyżeczkę sproszkowanego lub granulowanego **węgla drzewnego** (kupisz w aptece) i całość starannie wymieszaj bagietką. Po 10 min zawiesinę przesącz przez sączek bibułowy. Przekonasz się, że z lejka będzie kapać zupełnie przejrzysta i bezbarwna woda. A więc cel został osiągnięty. Cząstki barwnika zostały przez węgiel zaadsorbowane, czyli zatrzymane.

2. *Metoda kompensacyjna*

Z fizyki wiesz, że tak zwane światło białe w rzeczywistości składa się z całej gamy barw, co ujawnia nasz zwykły pryzmat szklany. Zjawisko to możemy więc odwrócić. Mianowicie, jeżeli do danej barwy dodamy inną barwę, tak zwaną **barwę dopełniającą,** wtedy uzyskamy optyczny efekt bieli. Że nie są to wcale wywody teoretyczne, najlepiej świadczy wielowiekowa praktyka. I tak na przykład do płukania białej bielizny od ponad wieku była stosowana ultramaryna, intensywny niebieski pigment nieorganiczny. Po prostu lekko żółtawe tkaniny po wypłukaniu w niebieskiej wodzie stają się dla oka białe. Dzieje się tak, bo żółtawy odcień i niebieski uzupełniają się do bieli.

Podobnie postępują od wieków szklarze. Zawarte w surowcach (głównie w piasku) związki żelaza $Fe^{3+}$ nadają całej wytopionej masie brzydki żółty odcień. Dodając do stopionej masy szklanej braunsztyn, czyli dwutlenek manganu — $MnO_2$, wprowadza się dopełniającą barwę niebieską, co w odbiorze naszego oka

wybiela masę szklaną i pozwala produkować bezbarwne wyroby.

Niestety, bielenia szkła w Swoich warunkach nie dokonasz. Możesz jednak śmiało poeksperymentować z ultramaryną, zwaną potocznie „farbką", oraz tkaninami lub papierem.

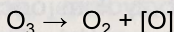
3. *Metoda utleniania lub redukcji*

W tej najpopularniejszej i chyba najstarszej metodzie efekt wybielenia uzyskuje się w wyniku **utleniania** lub **redukcji barwnika.** Tą właśnie metodą już w starożytności, a jeszcze i 40 — 50 lat temu, bielono w naszym kraju tkaniny bawełniane i lniane. Surowe utkane tkaniny z lnu są szare z brzydkim odcieniem zielonkawym, bawełniane zaś — szarożółte. Tkaniny takie w letnie słoneczne dni rozkładano na łąkach i często polewano wodą. Po kilkunastu dniach takich prostych zabiegów tkaniny stawały się śnieżnobiałe. Tak kazało postępować wielowiekowe doświadczenie i nikt nie starał się wgłębiać w zachodzące procesy.

Ja sam jeszcze z młodości pamiętam doskonale widok zielonej łąki poprzecinanej długimi białymi pasami leżących białych płócien. Był to widok powszedni i nie budził we mnie jakichkolwiek pytań. Dopiero po wielu, wielu latach, pisząc ten rozdział zainteresowałem się istotą bielenia na słońcu.

Ze względu na omawianie tej metody bielenia w naszym punkcie trzecim masz prawo łączyć ją z utlenianiem bądź redukcją. Jednak trudno się dopatrzeć chemi-

cznych reakcji zachodzących na łąkach w płótnie polewanym wodą. Proszę więc przypomnij sobie tylko jak specyficznie miło pachnie biała bielizna suszona na słońcu na przykład w ogródku czy na działce. Zapachu tego nigdy nie poczujesz, gdy bielizna będzie suszona w łazience, na strychu czy na dworze w dzień pochmurny. Tak specyficznie i miło pachnie **ozon,** czyli trójatomowa cząsteczka tlenu — $O_3$. Pod wpływem intensywnych promieni słonecznych na powierzchni mokrych tkanin powstają minimalne ilości ozonu. Ozon łatwo ulega rozkładowi, a uwolnione atomy tlenu działają silnie utleniająco. Ich ofiarą padają barwniki obecne na włóknach tkanin. Ot, w tym prostym zapisie kryje się cały mechanizm bielenia mokrych tkanin na słońcu:



$$O_3 \rightarrow O_2 + [O]$$

Z czasem, gdy chemicy poznali lepiej ten sposób bielenia, lista środków bielących zaczęła się wydłużać. Jedną z czołowych pozycji zajął na niej **chlor** i jego liczne związki, jak **podchloryn sodu, potasu, wapnia,** następnie **nadmanganiany, dwuchromiany, nadborany** czy wreszcie — **woda utleniona.**

Środki te, jak niedługo się przekonasz, są bardzo skuteczne i działają szybko, ale niejednokrotnie zbyt agresywnie w stosunku do „gospodarza". Mówimy wtedy, że operacja się udała, lecz jedynie pacjent nie wytrzymał. Tak by było na pewno, gdybyśmy omawiane środki zastosowali na przykład do bielenia jedwabiu czy piór. Barwnik znikłby, ale rozleciałyby się i pióra, i jedwab.

**4.** *Przez zmianę budowy*

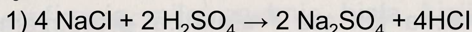
Budowa chemiczna jak też i stuktura przestrzenna cząsteczek jest ściśle związana z ich barwą. Wystarczy często do danej barwnej cząsteczki przyłączyć jakąś nawet małą grupę atomów, aby cała taka zmodyfikowana cząsteczka stała się bezbarwna. Tak właśnie się dzieje w przypadku odbarwiania czy wybielania materiałów delikatnych, na przykład piór czy jedwabiu, gdy stosujemy **dwutlenek siarki — $SO_2$.**

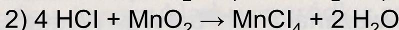
***Otrzymywanie chloru***

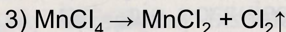
Zanim przystąpisz do otrzymywania chloru oraz wykonywania z nim doświadczeń, muszę Ci przypomnieć o konieczności zachowania wielkiej ostrożności.

**Chlor,** mój drogi, **jest dla naszego organizmu bardzo szkodliwy.** Dlatego też musisz do minimum zlikwidować niebezpieczeństwo wdychania go. Również pod żadnym pozorem **nie wolno Ci otrzymywać większych ilości chloru,** a cała aparatura musi być zupełnie szczelna i pomieszczenie, w którym pracujesz, dokładnie przewietrzane. Znamy bardzo wiele laboratoryjnych metod otrzymywania gazowego chloru. Pozornie najprostszą, ale w wykonywaniu kłopotliwą jest metoda zastosowana jeszcze przez samego odkrywcę tego gazu, to jest przez chemika K. Scheele'a w XVIII wieku. Naturalny tlenek manganu(IV), braunsztyn — $MnO_2$, miesza się z solą kamienną i dodaje stężonego

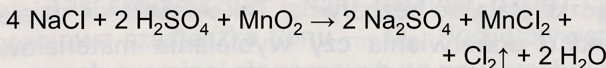
kwasu siarkowego. Zachodzą wówczas równolegle 3 reakcje:


1) $4\ NaCl + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ Na_2SO_4 + 4HCl$


2) $4\ HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_4 + 2\ H_2O$

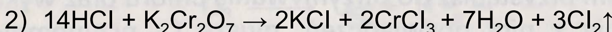

3) $MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow$

co możemy zapisać również sumarycznie:


$$4\ NaCl + 2\ H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow 2\ Na_2SO_4 + MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2\ H_2O$$

Obecnie chlor w laboratorium otrzymuje się o wiele prościej, a mianowicie działając **kwasem solnym na nadmanganian potasu** — $\mathbf{KMnO_4}$ lub **dwuchromian potasu** — $\mathbf{K_2Cr_2O_7}$. Zachodzące reakcje **można** ująć równaniami:

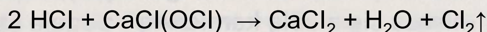

1) $16HCl + 2KMnO_4 \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$


2) $14HCl + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3Cl_2\uparrow$

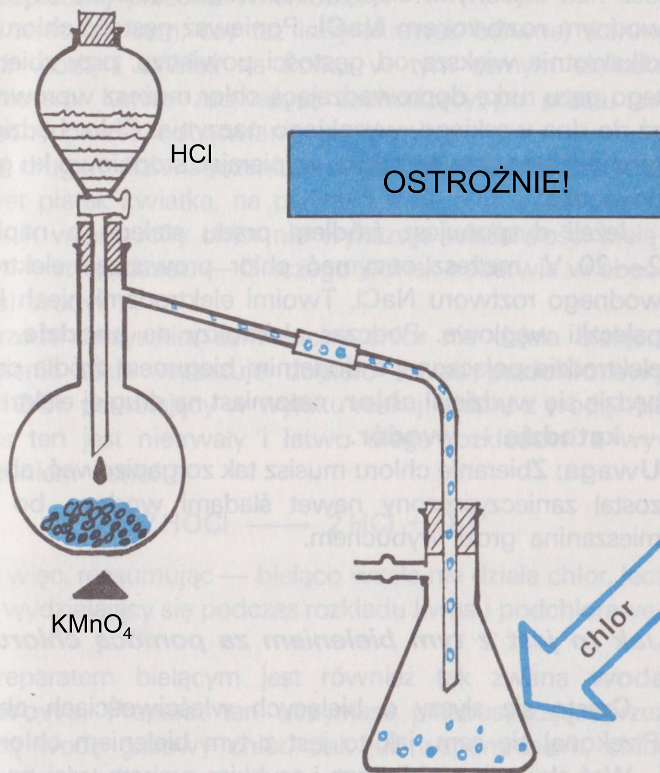
Polecam Ci szczególnie tę ostatnią reakcję, bo jest i prosta, i jednocześnie łatwa do przerwania. Mianowicie gazowy chlor wydziela się jedynie podczas ogrzewania mieszaniny dwuchromianu potasu z kwasem solnym. Z chwilą przerwania ogrzewania wydzielanie się chloru natychmiast ustaje i to jest dla nas bardzo ważne.

Inaczej jest w przypadku mieszaniny $KMnO_4$ z HCl, gdyż chlor wydziela się aż do całkowitego przereagowania surowców, przy czym nie można tej reakcji przerwać.

Ostatni wreszcie z prostych chemicznych sposobów otrzymywania chloru polega na działaniu **kwasem solnym** na produkt handlowy — **wapno chlorowane,** a więc na tak zwany chlorek do prania i dezynfekcji


$$2\ HCl + CaCl(OCl) \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

# WYWIĄZYWANIE CHLORU




**OSTROŻNIE!**

Otrzymywanie chloru radzę Ci prowadzić w aparacie pokazanym na rysunku na s. 193.

Muszę teraz koniecznie kilka słów poświęcić metodom zbierania i przechowywania chloru. Przede wszystkim **pamiętaj,** że gaz ten doskonale rozpuszcza się w wodzie, Dlatego też należy go zbierać nie nad powierzchnią wody, lecz nad stężonym, ciepłym roztworem solanki, czyli nad wodnym **roztworem NaCl.** Ponieważ gęstość chloru jest kilkakrotnie większa od gęstości powietrza, przy zbieraniu tego gazu rurkę doprowadzającą chlor możesz wprowadzić aż do dna wąskiego, wysokiego naczynia. Chlor będzie się gromadził na dnie naczynia, wypierając stopniowo ku górze powietrze.

Jeżeli dysponujesz źródłem prądu stałego o napięciu 2—20 V, możesz otrzymać chlor prowadząc elektrolizę wodnego roztworu NaCl. Twoimi elektrodami niech będą pałeczki węglowe. Podczas elektrolizy na **anodzie,** czyli elektrodzie połączonej z dodatnim biegunem źródła prądu, będzie się wydzielał **chlor,** natomiast na drugiej elektrodzie — **katodzie — wodór.**

**Uwaga:** Zbieranie chloru musisz tak zorganizować, aby nie został zanieczyszczony nawet śladami wodoru, bo taka mieszanina grozi wybuchem.

### *Jak to jest z tym bieleniem za pomocą chloru?*

Często się słyszy o bielących właściwościach chloru. Przekonaj się sam, jak to jest z tym bieleniem chlorem.

Weź słoiczek z **chlorem** i szybkim ruchem wlej na jego

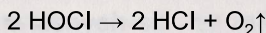
dno **5** $cm^3$ **kwasu siarkowego — $H_2SO_4$,** ale koniecznie stężonego. Po 2 — 3 h do korka, takiego samego jaki zamyka ów słoiczek z chlorem, na pinezce przyczep suchy kawałek barwnego materiału na przykład bawełnianego i możliwie szybko zamień korki. Okaże się, że nawet po 10—20 h nie zaobserwujesz żadnej zmiany barwy tkaniny umieszczonej przecież w chlorze.

A teraz ten sam, czy też inny skrawek barwnej tkaniny zwilż wodą i zawieś na korku w tym samym słoiczku z chlorem. Łatwo zauważysz zachodzący po prostu „w oczach" proces odbarwiania się tkaniny.

W drugim doświadczeniu, zamiast tkaniny możesz użyć nawet płatek kwiatka, na przykład róży, bratka czy peonii.

— A więc suchy chlor nie wykazuje właściwości bielących — stwierdzasz. — Dlaczego jednak odbarwia w obecności wody?

Przede wszystkim sam suchy chlor nie działa bieląco. Działanie takie wykazuje dopiero **kwas podchlorawy — HOCl,** powstający w wyniku reakcji chloru z wodą. Ale kwas ten jest nietrwały i łatwo ulega rozkładowi z wydzielaniem tlenu:



$$2\,HOCl \rightarrow 2\,HCl + O_2\uparrow$$

A więc, reasumując — bieląco wcale nie działa chlor, lecz tlen wydzielający się podczas rozkładu kwasu podchlorawego.

Preparatem bielącym jest również tak zwana **woda chlorowa.** Preparat ten otrzymasz przepuszczając przez zimną wodę gazowy chlor. Jak już wspomniałem, chlor zupełnie nieźle rozpuszcza się w wodzie, zwłaszcza

w wodzie zimnej. I tak, w temperaturze 20°C w 1 $cm^3$ wody rozpuszcza się 2,3 $dm^3$ chloru, co daje roztwór około 0,5%.

Roztwór ten, stanowiący mieszaninę kwasu podchlorawego — HOCl i roztworu chloru w wodzie, jest bardzo nietrwały i ulega rozkładowi z wydzieleniem tlenu. Stąd woda chlorowa jest silnym utleniaczem, a tym samym skutecznym środkiem bielącym.

Wiesz już, że suchy chlor w środowisku bezwodnym nie wykazuje właściwości bielących. Natomiast już przy śladach wilgoci powstaje nietrwały kwas podchlorawy — HOCl, który rozkładając się wydziela aktywny bielący tlen. Właśnie z uwagi na swą wielką nietrwałość, jak i trudności wytwarzania, czysty kwas podchlorawy nie ma większego praktycznego znaczenia. Natomiast jego pochodne, jak podchloryn sodu — NaOCl, podchloryn potasu — KOCl, czy podchloryn wapnia CaCl(OCl), od blisko 2 wieków znajdują powszechne zastosowanie w technice bielenia.

### *Woda z Javelle*

Zaczniemy od bielącego związku historycznie najstarszego, a więc od **wody z Javelle** (niesłusznie zwanej wodą Javelle'a), czyli od **podchlorynu potasu — KOCl.**

Produkcję tego związku na skalę przemysłową rozpoczął w 1792 r. chemik francuski Berthollet w podparyskiej miejscowości Javelle. Syntezę podchlorynu

potasu — KOCl opracował i rozwinął na skalę przemysłową Berthollet na wyraźne potrzeby i zamówienia włókiennictwa. Po prostu, dla rozwijającego się żywiołowo przemysłu tkackiego naturalna metoda bielenia tkanin na słońcu była zbyt powolna i pracochłonna, a ponadto takie bielenie można było prowadzić tylko w lecie. Synteza podchlorynu potasu, a ściślej biorąc jego wodnych roztworów pozostających w mieszaninie i z innymi związkami jest bardzo prosta. Należy mianowicie zimny roztwór **wodorotlenku potasu — KOH** nasycić gazowym **chlorem.**

W wyniku reakcji 2 KOH + $Cl_2$ powstaje podchloryn potasu — KOCl, chlorek potasu — KCl i woda — $H_2O$.

Wbrew pozorom reakcja syntezy podchlorynu potasu jest dosyć skomplikowana i składają się na nią trzy procesy:

1) $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HOCl$
2) $HOCl + KOH \rightarrow KOCl + H_2O$
3) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

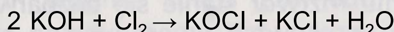
które możemy też zapisać sumarycznie:



$$Cl_2 + 2\,KOH \rightarrow KOCl + KCl + H_2O$$

Popróbuj teraz własnych sił i w zależności od posiadanego wyposażenia i surowców wykonaj jedną z dwu niżej podanych syntez podchlorynu potasu.

*Synteza 1*



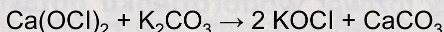
$$2\,KOH + Cl_2 \rightarrow KOCl + KCl + H_2O$$

10 g **KOH** rozpuść w 100 cm$^3$ **$H_2O$,** po czym roztwór ochłodź mieszaniną lodu z solą. Dopiero w tempera-

turze 3 — 8°C przy stałym chłodzeniu roztwór nasycaj bardzo powoli gazowym **chlorem.** Nasycanie chlorem prowadź aż do uzyskania słabo alkalicznego odczynu roztworu, co trwa około 40 min.

Otrzymany **podchloryn potasu** przechowaj w butelce ze szkła ciemnego zamykanej korkiem gumowym lub z poli(chlorku winylu).

*Synteza 2*



$$Ca(OCl)_2 + K_2CO_3 \rightarrow 2\,KOCl + CaCO_3$$

10 g tzw. **wapna chlorowanego,** czyli popularnego **chlorku,** rozrób z 200 $cm^3$ **wody** i do tak powstałej zawiesiny oziębionej do 5°C dodaj zimny roztwór 7 g **węglanu potasu — $K_2CO_3$** w 100 $cm^3$ wody. Po starannym wymieszaniu mieszaninę roztworów odstaw na 30 — 40 min, aby na dno opadł biały osad wytrąconego **węglanu wapnia — $CaCO_3$.** Zebrany znad osadu klarowny roztwór **podchlorynu potasu — KOCl** zlej, przesącz przez bibułę i przelej do butelki koniecznie z ciemnego szkła.

Czas już najwyższy abyśmy sprawdzili działanie otrzymanego z takim trudem podchlorynu potasu.

Do zleweczki na 50 $cm^3$ wlej wodę i zabarw ją kroplą **atramentu** lub **tuszu.** Następnie do takiego barwnego roztworu dodaj 1 —2 $cm^3$ Twojego roztworu **KOCl.** Już po zamieszaniu roztwór stanie się bezbarwny. Jeszcze lepszy uzyskasz efekt, jeżeli do małej zleweczki lub probówki napełnionej wodnym roztworem KOCl będziesz wpuszczać bardzo powoli po 1 kropli atrament

kolorowy lub tusz. Każda taka barwna kropla, zanim zdąży się rozpłynąć, dosłownie znika w oczach i nie może zabarwić roztworu nawet wokół siebie. Twój wodny roztwór podchlorynu potasu — KOCl jest dobrym, energicznym środkiem bielącym. W oka mgnieniu utlenia i rozkłada barwnik atramentu lub tuszu!

— Zaraz, zaraz. A gdybym tak wykorzystał swój KOCl do usuwania niepożądanych plam atramentu czy tuszu z papieru, choćby zeszytów, książek? — pytasz.

Oczywiście, że możesz tak postąpić, ale są konieczne pewne środki ostrożności.

Do usunięcia plam z atramentu lub tuszu z papieru i białych tkanin musisz przygotować dwa roztwory:

*roztwór 1:* wodny 10% roztwór podchlorynu potasu — KOCl

*roztwór 2:* wodny 15% roztwór tiosiarczanu sodu — $Na_2S_20_3$

Przystępując do wybielania plam z atramentu czy tuszu, z wyjątkiem czarnego tuszu kreślarskiego, musimy pod papier czy tkaninę podłożyć złożoną w 8 ligninę lub bibułę.

Nim ją naszykujesz poświęcę parę słów zastrzeżeniu zawartemu w ostatnim zdaniu. Otóż metoda bielenia, czyli popularnie — odplamiania, którą za chwilę poznasz doświadczalnie, nie dotyczy niestety czarnego tuszu kreślarskiego. **Pamiętaj,** atramenty i tusze, z wyjątkiem właśnie tuszu czarnego, swą barwę zawdzięczają pojedynczemu barwnikowi lub mieszaninie barwników organicznych, rzadziej barwników nieorganicznych. Wszystkie te barwniki pod działaniem

podchlorynów oraz innych substancji bielących ulegają rozkładowi, tracą swą barwę.

Natomiast czarny tusz kreślarski, jako barwnik (ściślej pigment) zawiera wyjątkowo chemicznie odporny węgiel w postaci sadzy. Tu nie pomogą nawet najagresywniejsze środki bielące. Sadza, jako chemicznie czysty węgiel, nie ulega rozkładowi tak jak ulegają różne związki organiczne i nieorganiczne.

Po tym przydługim, ale przyznasz, istotnym przygotowaniu, możesz już przystąpić do wybielania plam z atramentu i kolorowych tuszów, I tak, po podłożeniu pod, miejsce zaplamione ligniny lub bibuły, na plamę nakłada się parę kropel roztworu *1.* Gdy barwna plama już zniknie (2 — 3 min) resztę roztworu zbierz kroplomierzem lub bibułą, później nałóż kilka kropel roztworu 2. I znów po 2 min usuń pozostały roztwór. Na koniec odplamione miejsce przemyj parokrotnie wodą, wreszcie wysusz je czystą bibułą.

*Jakie zachodzą reakcje?*

Znając już chemiczne reakcje podchlorynów wiesz, że dzięki wydzielaniu [O] utleniają one barwniki.

Ale to jeszcze nie jest wszystko.

Roztwór *1* niszczy, czyli rozkłada barwnik atramentu bądź tuszu kolorowego. Tak, ale jego działanie na papier czy tkaninę nie może trwać dłużej niż 2 — 3 min. Po tym czasie włókna papieru lub tkaniny ulegają destrukcji, co objawia się żółknięciem i utratą wytrzymałości.

Dlatego aby przerwać działanie podchlorynów, gdy tylko zniknie niepożądane zabarwienie, reakcję bielenia przerywamy, usuwając bibułą resztki roztworu podchlorynu. Teraz musimy metodą chemiczną szybko zlikwidować wszelkie resztki tych roztworów. Właśnie w tym celu odplamione miejsce pokrywałeś paru kroplami roztworu **tiosiarczanu sodu — $Na_2S_2O_3$.** Roztwór wodny tego związku nie bez przyczyny był nazywany kiedyś w przemyśle „antychlorem". Mianowicie tiosiarczan sodu rozkłada szybko i skutecznie wszystkie podchloryny, jak też neutralizuje w razie potrzeby ich alkaliczny odczyn.

A więc reasumując nasze doświadczenie: plamy z atramentu lub tuszu, z wyjątkiem czarnego, odbielamy roztworem podchlorynu, a gdy barwnik zniknie, usuwamy resztę podchlorynu, po czym miejsca te pokrywamy



roztworem tiosiarczanu sodu i wreszcie dokładnie przemywamy wodą.

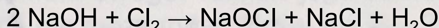
15 — 20 lat temu, to jest w czasach, gdy jeszcze w szkole i biurach niepodzielnie królował atrament, bardzo popularne były w sprzedaży tak zwane plamozniki. Oto w pudełeczku znajdowały się dwie małe buteleczki z kroplomierzami. Jedna zawierała wodny roztwór podchlorynu potasu lub sodu, a druga — wodny roztwór tiosiarczanu sodu.

### *Woda Labarrque'a*

Drugim, przez historię chemii zanotowanym bielącym związkiem chloru, który też od razu znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym i tkackim, był **podchloryn sodu — NaOCl**. Związek ten odkrył, i w 1820 r. zaczął produkować na skalę przemysłową, aptekarz francuski Labarrque. Od jego to właśnie nazwiska roztwór podchlorynu sodu nazwano wodą Labarrque'a.

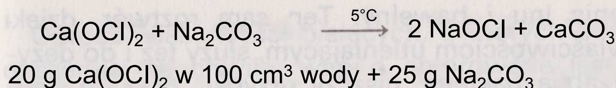
Metody otrzymywania podchlorynu sodu są takie same jak i poznane już przez Ciebie syntezy podchlorynu potasu.

*Metoda 1.* Nasycenie zimnego roztworu **NaOH** gazowym **chlorem.**



$$2\ NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

*Metoda 2.* Działanie roztworu **węglanu sodu — $Na_2CO_3$** na **wapno chlorowane.**



$$Ca(OCl)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{5^\circ C} 2\,NaOCl + CaCO_3$$

20 g $Ca(OCl)_2$ w 100 $cm^3$ wody + 25 g $Na_2CO_3$

Chcąc wykonać tą metodą podchloryn sodu weź surowce według proporcji na 500 $cm^3$ $H_2O$.

*Metoda 3.* Elektroliza wodnego roztworu **NaCl** bez stosowania przegród dzielących anodę od katody.

Przy tak prowadzonej elektrolizie, w wyniku redukcji wodoru z wody, w roztworze powstaje **wodorotlenek sodu — NaOH** oraz chlor $\mathbf{Cl_2}$. Stopniowo chlor reaguje z wodorotlenkiem i otrzymuje się roztwór **podchlorynu sodu — NaOCl.**

Otrzymany którąkolwiek z metod roztwór NaOCl ma właściwości i zastosowanie bardzo zbliżone do znanego Ci już roztworu KOCl. A więc roztwór NaOCl możesz z powodzeniem użyć do doświadczeń z niknącymi kropelkami atramentu lub tuszu, jak i do usuwania plam atramentu i tuszu z białych tkanin oraz papieru.




Podchloryn sodu, a ściślej biorąc jego wodny roztwór, jest dziś preparatem bardzo popularnym i znajdującym szerokie zastosowanie. Roztwory podchlorynu sodu używa w wielkich ilościach przemysł tekstylny i włókienniczy

do bielenia lnu i bawełny. Ten sam roztwór, dzięki silnym właściwościom utleniającym, służy też i do dezynfekcji (zabija bakterie, niszczy grzybki) oraz do neutralizacji ścieków przemysłowych.

Również i w gospodarstwie domowym trwałe prawo obywatelstwa zdobyły sobie takie płyny jak *Bielinka* czy *Wybielinka,* które są wodnym roztworem NaOCl.

### *Chlorek bielący*

Ostatnim z grupy powszechnie stosowanych do bielenia podchlorynów jest **podchloryn wapnia — CaCl(OCl)** zwany potocznie chlorkiem bielącym, wapnem chlorowanym, „chlorkiem", bądź chlorkiem do prania.

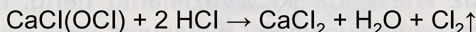
Preparat ten otrzymuje się przez nasycenie w niskiej temperaturze gazowym **chlorem** wodnej zawiesiny **wapna gaszonego — $Ca(OH)_2$.** Skład chemiczny tak otrzymanego chlorku bielącego jest skomplikowany.

Oprócz składnika zasadniczego, **podchlorynu wapnia — CaCl(OCl),** wchodzi jeszcze **$Ca(OCl)_2$** i nie przereagowany **$Ca(OH)_2$.** Spotykany w handlu chlorek bielący ma postać białego lub szarawego proszku o silnej woni chloru. Preparat ten jest bardzo silnie higroskopijny, dlatego pakuje się go szczelnie w puszki, słoiki lub pudełka z parafinowanego kartonu.



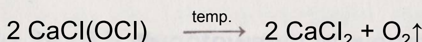
Oprócz właściwości bielących, o których pomówimy obszerniej za chwilę, wapno chlorowane jest doskonałym, bo tanim i dostępnym surowcem do otrzymywania w warunkach domowego laboratorium gazowego chloru oraz tlenu.

Gdy chcesz na przykład wywiązać gazowy chlor, działasz na chlorek bielący kwasem solnym:



$$CaCl(OCl) + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\uparrow$$

Natomiast w razie zapotrzebowania na tlen, po prostu prowadzisz ogrzewanie chloru bielącego w kolbie. W wyniku reakcji przebiegającej według następującego równania:



$$2\ CaCl(OCl) \xrightarrow{temp.} 2\ CaCl_2 + O_2\uparrow$$

powstaje chlorek wapnia i wydziela się gazowy tlen.

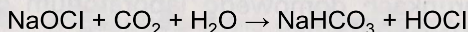
A teraz zajmiemy się chemizmem rozkładu podchlorynów oraz ich dalszymi praktycznymi zastosowaniami.

### *Parę słów o rozkładzie*

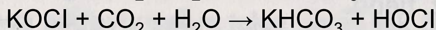
Zanim przejdziemy do strony praktycznej, czyli do zastosowania podchlorynów, muszę zatrzymać się na chwilę przy samym mechanizmie ich rozkładu, bo to właśnie on decyduje o efekcie bielenia.

Gdy nasycisz bieloną tkaninę roztworem podchlorynu sodu lub potasu i poddasz ją działaniu powietrza, wówczas rozpocznie się reakcja dwutlenku węgla

z podchlorynem. Mianowicie zawarty zawsze w powietrzu **dwutlenek węgla — $CO_2$** reaguje od razu z **podchlorynem** zgodnie z odpowiednim równaniem:



$$NaOCl + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HOCl$$



$$KOCl + CO_2 + H_2O \rightarrow KHCO_3 + HOCl$$

A więc w końcowej fazie powstaje kwas podchlorawy, który, jak już wiesz, dzięki wydzielaniu tlenu, odznacza się silnymi właściwościami bielącymi, czyli szybko i skutecznie niszczy substancje barwne na włóknach tkanin czy innych materiałach.

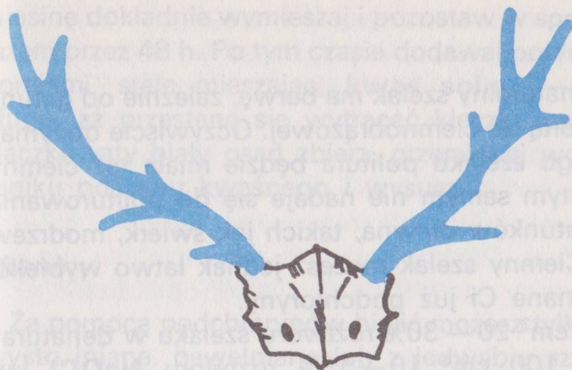
Po tych wyjaśnieniach podaję Ci garść przepisów na zastosowanie różnych podchlorynów do bielenia.

### *Skóry*

Bieleniu są poddawane skóry kozie i jagnięce. Skóry takie, **po bardzo starannym odtłuszczeniu** w ciepłej wodzie z mydłem lub detergentem, zanurz na 2 doby do wodnego 10% roztworu **NaOCl** lub **KOCl**. Skóry muszą być całkowicie zanurzone i często poruszane. Po 2 dobach skóry wyjmij, dokładnie opłucz pod bieżącą wodą, po czym w letnim wodnym roztworze mydła i wysusz.

### *Kości*

Bieleniu często poddaje się kości zwierzęce oraz trofea myśliwskie, a więc poroże jeleni i kozłów oraz szable






dzików. Po 3 — 4 h wygotowaniu w wodnym roztworze szarego mydła, który to zabieg ma na celu dokładne odtłuszczenie kości, poddaj je działaniu KOCl lub CaCl(OCl).

Gdy masz chęć zastosować KOCl, to sporządź wodny 5% roztwór i gotuj w nim kości przez 2 — 3 h. Po wybieleniu, kości jeszcze raz gotuj tym razem w czystej wodzie przez 30 min.

Dokładnie odtłuszczone kości możesz też bielić w zawiesinie otrzymanej przez zarobienie 100 g wapna chlorowanego, czyli tak zwanego chlorku, w 400 $cm^3$ zimnej wody. Do tak uzyskanej zawiesiny wkłada się kości na 2 — 3 dni.

*Szelak*

Zwykły naturalny szelak ma barwę, zależnie od gatunku, jasnożółtą do ciemnobrązowej. Oczywiście otrzymana z takiego szelaku politura będzie miała też ciemny odcień, a tym samym nie nadaje się do politurowania jasnych gatunków drewna, takich jak świerk, modrzew czy lipa. Ciemny szelak możesz jednak łatwo wybielić, stosując znane Ci już podchloryny.

Do 250 $cm^3$ 20 — 30% roztworu szelaku w denaturacie dodaj 100 $cm^3$ 10 — 15% roztworu **NaOCl** lub **KOCl.** Całość dokładnie wymieszaj i pozostaw w bezbarwnym naczyniu szklanym na słońcu przez 3 — 4 h. Następnie całą mieszaninę wlej do dużej zlewki lub kamionki i dodaj małymi porcjami 10—15% **kwas solny HCl.**

**Uwaga:** Rozkładowi podchlorynów towarzyszyć będzie w tym przypadku obfite wydzielanie się **bardzo szkodliwego chloru gazowego — $Cl_2$.** A więc zabieg ten musisz obowiązkowo wykonać na otwartej przestrzeni.

Wytrącające się z roztworu białe kłaczki wybielonego szelaku odsącz i bardzo dokładnie przepłucz wodą, na koniec susz na bibule.

Do bielenia szelaku zamiast KOCl możesz użyć wapna chlorowanego. I tak 40 g szelaku wsyp do 150 $cm^3$ wody, dodaj 10 g **węglanu sodu — $Na_2CO_3$** i mieszając gotuj tak długo, aż cały szelak ulegnie rozpuszczeniu. Całość pozostaw na noc, po czym zlej klarowny roztwór znad osadu. Do roztworu tego dodaj zawiesinę 40 g **wapna chlorowanego** w 40 $cm^3$ wody. Otrzymaną za-

wiesinę dokładnie wymieszaj i pozostaw w spokoju, tym razem przez 48 h. Po tym czasie dodawaj powoli małymi porcjami, stale mieszając, **kwas solny — HCl** tak długo, aż przestaną się wytrącać kłaczki szelaku. Ten kłaczkowaty biały osad zbierz, przemywaj wodą aż do zaniku odczynu kwaśnego i wysusz.

### *Tkaniny*

Za pomocą podchlorynów bielić możesz tylko tkaniny czysto lniane, bawełniane lub z jedwabiu sztucznego. **Pamiętaj,** że podchlorynów nie wolno stosować do bielenia wełny, jedwabiu naturalnego i tkanin z włókien syntetycznych.

— Czyżby podchloryny w stosunku do tych włókien były nieskuteczne? — dziwisz się.

O nie, wręcz przeciwnie. Tak jak i przy papierze, operacja się uda, ale pacjent jej nie wytrzyma. Barwnik oczywiście zniknie, ale częściowemu a nawet całkowitemu rozkładowi ulegnie też i samo włókno.

Wszelkie przeznaczone do bielenia tkaniny lniane czy bawełniane muszą być **świeżo uprane** i wolne od jakiejkolwiek apretury.

Do bielenia tkanin lnianych sporządza się kąpiel otrzymaną przez rozrobienie 80 g **wapna chlorowanego** w 900 $cm^3$ **wody** lub 10 g **NaOCl** w 1 $dm^3$ **wody.** Bielenie trwa 2 — 3 h. Oczywiście tkaniny należy później bardzo dokładnie wypłukać w wodzie.

Mało tego, następnie należy ją moczyć 30 min w celu neutralizacji resztek podchlorynów w 5% wodnym roz-

tworze **tiosiarczanu sodu — $Na_2S_2O_3$,** po czym jeszcze raz bardzo dokładnie wypłukać w ciepłej wodzie. **Pamiętaj,** jeżeli nie chcesz, aby pięknie wybielona tkanina „rozlazła się" po paru dniach, to musisz zastosować neutralizację w tiosiarczanie sodu.

Postępowanie takie jest konieczne również i przy wykonywaniu bielenia tkanin innymi metodami, które Ci zaraz podam. Dlatego, aby się niepotrzebnie nie powtarzać, opisy neutralizacji już dalej opuszczam.

Do bielenia **tkanin bawełnianych,** w zależności od grubości, stosuj następujące roztwory:

*tkaniny grube:* 110 g wapna chlorowanego i 850 $cm^3$ wody lub
18 g NaOCl, 1 g $Na_2CO_3$ i 1 $dm^3$ wody

*tkaniny średnie:* 85 g wapna chlorowanego i 1 $dm^3$ wody lub
10 g NaOCl, 1 g $Na_2CO_3$ i 1 $dm^3$ wody

*tkaniny cienkie:* 60 g wapna chlorowanego i 950 $cm^3$ wody lub
7 g NaOCl, 1 g $Na_2CO_3$ i 1 $dm^3$ wody

Bielenie trwa 2 — 3 h. Następnie tkaniny muszą być dokładnie wypłukane.

Z kolei **sztuczny jedwab wiskozowy** lub **octanowy** bieli się w kąpieli o składzie:

80 g wapna chlorowanego roztartego w 3 $dm^3$ wody lub 14 g NaOCl w 2 $dm^3$ wody.

Bielenie trwa 30 — 50 min. Wybieloną tkaninę należy płukać w zimnej wodzie, następnie w wodzie lekko zakwaszonej HCl i jeszcze raz dokładnie w zimnej wodzie.

Pożółkłe **tkaniny poliamidowe** (nazwy handlowe — nylon, stilon, kapron) można wybielić w roztworze:

4 $cm^3$ wody, 40 $cm^3$ roztworu NaOCl, 15 $cm^3$ kwasu octowego,

kąpiąc je przez 30 min w temperaturze 50°C. Po bieleniu tkaninę trzeba bardzo dokładnie wypłukać.

***Bielenie przez zmianę budowy***

Oprócz poznanych już takich metod bielenia jak adsorpcja, optyczna kompensacja i utlenianie, efekt zaniku niepożądanej barwy wielu wyrobów, czyli ich wybielenie, możemy uzyskać zmieniając **budowę cząsteczek barwnika.**

Musimy przecież pamiętać, że budowa, a ściślej biorąc przestrzenna architektura cząsteczek związków chemicznych ma ścisły związek z ich barwą.

Tu mała dygresja. Warto **zapamiętać,** że cząsteczkę barwnika możemy uczynić bezbarwną, albo przez utlenianie, albo przez redukcję. Jednym z takich dosyć aktywnych związków, które chętnie przyłączają się do cząsteczek barwnika, jest **dwutlenek siarki $SO_2$.** Przez wiele lat bielące działanie $SO_2$ przypisywano niesłusznie właściwościom redukcyjnym tego związku. Obecnie wiemy już, że mechanizm bielenia za pomocą $SO_2$ jest zupełnie inny. Tu nie następuje żaden rozkład ani zmiana wartościowości, jak to ma miejsce przy bieleniu metodami utleniania, a więc na przykład wszelkimi podchlorynami czy wodą utlenioną.

W przypadku użycia $SO_2$, a w praktyce powstającego z $SO_2$ i wody kwasu siarkawego — $H_2SO_3$, związek ten przyłącza się i jak gdyby wbudowuje w cząsteczki związków organicznych, które tym samym stają się bezbarwne.

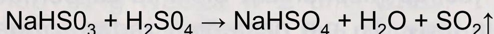
Taki właśnie efekt uzyskujemy stosując $SO_2$ i jego związki do bielenia wełny, słomy, piór, jedwabiu naturalnego, a więc materiałów, które, jak już wiesz, są zbyt delikatne, aby zastosować do nich podchloryny. Wymienione materiały, i jeszcze wiele innych, po prostu nie wytrzymują działania chloru oraz silnie zasadowego odczynu podchlorynów i ulegają zniszczeniu. Stosowanie do bielenia $SO_2$ jest więc dla nich wielką szansą.

## ***Metody otrzymywania*** *$SO_2$*

Chcąc zapoznać się z ciekawymi właściwościami $SO_2$ musisz najpierw nauczyć się wytwarzać ten gaz w warunkach domowego laboratorium. Metod znamy wiele, bo gaz ten możemy otrzymać przez bezpośrednie spalanie siarki w powietrzu lub metodą okrężną, to jest w wyniku rozkładu różnych związków.

A oto polecane metody wywiązywania $SO_2$.

*Metoda* 7.

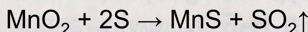


$$NaHS0_3 + H_2S0_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

W kolbie destylacyjnej umieść 20 g **wodorosiarczynu sodu** (zwanego potocznie **bisulfitem)** rozpuszczonego w 50 cm$^3$ **wody.** Kolbę zatkaj korkiem z wkrap-

laczem i do siarczynu wkraplaj 20 — 30 g stężonego **kwasu siarkowego.** Tworzy się dwutlenek siarki, który osusz w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym. Wydajność teoretyczna tej reakcji wynosi około 13 g, to jest 3 dm$^3$ dwutlenku siarki.

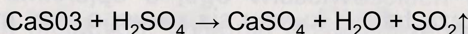
*Metoda 2.*



$$MnO_2 + 2S \rightarrow MnS + SO_2\uparrow$$

W kolbie umieść sproszkowaną mieszaninę 10 g **siarki** i 70 — 80 g **braunsztynu** — **$MnO_2$.** Kolbę zatkaj korkiem z rurką do odprowadzania gazu i podgrzewaj swoją mieszaninę. Tworzy się dwutlenek siarki, który przemyj w płuczce z wodą i osusz.

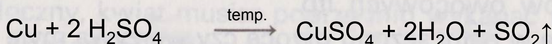
*Metoda 3.*



$$CaS03 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

30 g **siarczynu wapnia** zmieszaj z 10 g **gipsu,** po czym całość zarób **wodą** na ciasto, z którego następnie uformuj małe kostki. Kostki te, po stwardnieniu, umieść w aparacie Kippa do wywiązywania gazów (patrz *Moje laboratorium, cz. 1).* Pod działaniem 80% **$H_2SO_4$** w aparacie Kippa rozpocznie się powolne wywiązywanie gazowego $SO_2$. Gaz ten, tak jak i poprzednio, przemyj i osusz.

*Metoda 4.*

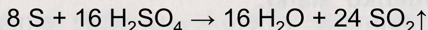


$$Cu + 2\,H_2SO_4 \xrightarrow{temp.} CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

Do kolbki wsyp 10 g opiłek, czy wiórek, ale koniecznie **miedzi.** Wlej 30 cm$^3$ stężonego **$H_2SO_4$,** wylot kolbki

zatkaj korkiem z rurką do odprowadzania gazów i rozpocznij ogrzewanie. Tak otrzymany gazowy $SO_2$ też przemyj i osusz.

*Metoda 5.*



$$8\,S + 16\,H_2SO_4 \rightarrow 16\,H_2O + 24\,SO_2\uparrow$$

Do kolbki wsyp 10 g sproszkowanej **siarki,** wlej 50 $cm^3$ stężonego $\mathbf{H_2S0_4}$**,** wylot zatkaj korkiem z rurką do odprowadzania gazów i rozpocznij ogrzewanie.

Po tych skondensowanych przepisach, kilka ważnych wiadomości ogólnych o tym gazie.

Dwutlenek siarki działa **szkodliwie** na organizm ludzki, ponieważ łączy się z czerwonymi ciałkami krwi. Szkodliwie działa on również na roślinność, szczególnie na drzewa iglaste. Dlatego w pobliżu zakładów przemysłowych, zwłaszcza fabryk kwasu siarkowego, hut cynkowych, pieców pirytowych i innych fabryk emitujących do atmosfery duże ilości $SO_2$, zauważa się znaczny zanik roślinności, przede wszystkim lasów iglastych. Z tych względów opracowano specjalne przepisy zakazujące odprowadzania gazów spalinowych do atmosfery bez poprzedniego pochłaniania z nich dwutlenku siarki.

Szczególnie zabójczo działa $SO_2$ na drobnoustroje, zwłaszcza na grzybki. Właściwość ta jest wykorzystywana już od wieków do dezynfekcji pomieszczeń, sterylizacji beczek do wina i piwa, konserwowania przetworów owocowych itp.

Zebrane w pełni sezonu owoce czy warzywa myje się, rozgniata, po czym tak otrzymaną pulpę nasyca gazowym $SO_2$. Dzięki zabiciu bakterii fermentacyjnych pulpa

może być magazynowana lub przechowywana parę miesięcy, a następnie dopiero w zimie stopniowo przerabiana na różne przetwory. Usunięcie z półproduktów $SO_2$ nie przedstawia żadnych trudności, bo gaz ten uchodzi całkowicie już po ogrzaniu do 50 — 60°C.

### *O bieleniu w naszym laboratorium*

$SO_2$ jest gazem bezbarwnym, jego obecność w jakimś naczyniu stwierdzić możesz jedynie powonieniem lub metodami pośrednimi. Oczywiście z wąchaniem musisz być bardzo ostrożny, bo — jak ostrzegałem, gaz ten jest dla zdrowia szkodliwy.

Pamiętając o jego właściwościach odbarwiających, czyli bielących, wykonaj doświadczenie, które jest jednocześnie metodą wykrywania tego gazu.

Do słoika lub kubka z $SO_2$ wprowadź na drucie **mokry kwiat** lub **zwilżoną słomę.** Po kilku minutach zauważysz, że kwiat traci swoją barwę, a wilgotna słoma umieszczona w atmosferze $SO_2$ staje się śnieżnobiała.

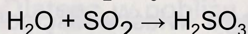
Uprzedzam jednak, że doświadczenie z odbarwianiem, aby dało dobre wyniki, musi być odpowiednio przygotowane.

Najprędzej i najłatwiej odbarwiają się kwiaty czerwone. Jeżeli chcesz, aby efekt bielenia był szybki i łatwo widoczny, kwiat musisz poprzednio wykąpać w **eterze** lub **acetonie.** Zabieg ten ma na celu usunięcie cieniutkiej powłoczki wosku, jaka zawsze pokrywa płatki kwiatów. Ta niewidoczna dla oka warstewka jest na tyle

jednak szczelna, że nie dopuszcza do zetknięcia się $SO_2$ z barwnikiem zawartym w komórkach płatka. Podobnie i słomę, i ptasie pióra musisz koniecznie przetrzeć watką umoczoną w eterze lub acetonie. Jeśli nie masz tych związków możesz ostatecznie użyć **rozpuszczalnika do lakierów nitro.**

Następny ważny warunek, aby bielenie się udało, to **wilgotność** przedmiotów umieszczonych w słoju z $SO_2$.

Ta ostatnia rada, aby przy bieleniu gazowym $SO_2$ bielony przedmiot był koniecznie wilgotny, wynika z tego, że zupełnie suchy $SO_2$, podobnie jak suchy $Cl_2$, nie wykazuje właściwości odbarwiających. Dopiero w obecności już nawet śladów wilgoci, z wody i $SO_2$ powstaje aktywny **kwas siarkawy — $H_2SO_3$:**



$$H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3$$

Dopiero ten związek nie utlenia, lecz przyłącza się do cząsteczek barwników i poprzez zmianę ich budowy czyni je bezbarwnymi. Stąd, do bielenia tkanin, piór czy słomy, o wiele lepiej jest posługiwać się nie gazowym $SO_2$, lecz od razu kwasem siarkawym — $H_2SO_3$.

A teraz podam Ci wypróbowane, bo znane już od wielu dziesiątków lat, przepisy na bielenie kilku pospolitych produktów za pomocą właśnie $SO_2$ lub kwasu siarkawego.

### *Słoma*

Słomę, maty słomiane czy też słomiane plecionki (na przykład kapelusze) możesz bardzo łatwo wybielić. Bie-

lenie słomy i wykonanych z niej wyrobów ma cel dwojaki. Często zależy nam zwyczajnie na słomie białej, a ponadto, tylko poprzednio wybielona słoma daje się łatwo i, co ważniejsze, równo barwić na różne kolory.

Pierwszą i decydującą o powodzeniu czynnością jest więc bardzo staranne **odtłuszczenie słomy. Pamiętaj,** że na źdźbłach słomy znajduje się zawsze cieniutka warstewka woskowa, która bardzo utrudnia bielenie. Odtłuszczenie, a raczej odwoskowanie słomy lub wykonanych z niej wyrobów możesz przeprowadzić **acetonem** lub **wodą z dodatkiem** *Ludwika* **czy płynu** *FF.* Oczywiście nie obejdzie się bez miękkiej szczoteczki.

Odwoskowaną słomę lub wykonane z niej wyroby, jeszcze mokre, umieść w naczyniu z roztworem 50 g **wodorosiarczynu sodu — $NaHSO_3$** w 500 $cm^3$ **wody.** Po 3 h słomę wyjmij i nie płucząc przenieś do zamykanego naczynia napełnionego wodnym 2% roztworem **kwasu solnego** lub **winowego.** Pod działaniem tych związków wodorosiarczyn ulega powolnemu rozkładowi i tworzy się $H_2SO_3$. Ponieważ kwas ten powstaje nie tylko w roztworze, ale też i w porach samej słomy, efekt bielenia jest o wiele skuteczniejszy, bo nie ogranicza się jedynie do samej powierzchni. Reakcja w roztworze kwasu trwa 1 —2 h, a jej przebieg kontroluj wzrokowo. Słomę po wyjęciu z kwasu musisz bardzo dokładnie wypłukać w wodzie.

*Pióra ptasie*




W zupełnie podobny sposób jak słomę możesz też bielić i odtłuszczone pióra ptasie.

*Oleje roślinne*

Do różnych celów, na przykład do olejnego malarstwa artystycznego, są konieczne zupełnie bezbarwne, czyli bielone, roślinne oleje schnące. Dotyczy to przede wszystkim stosowanego powszechnie w malarstwie oleju makowego i oleju lnianego.

Bielenie można wykonać w następujący sposób:

Do 250 cm$^3$ umieszczonego w kolbie **bielonego oleju roślinnego** dodaj 125 cm$^3$ **wody** z rozpuszczonymi w niej 5 g **nadmanganianu potasu — $KMnO_4$.** Całość silnie wstrząsaj i pozostaw na 24 h. Po tym czasie do kolby dodaj 10 g **wodorosiarczynu sodu — $NaHSO_3$,** a po jego całkowitym rozpuszczeniu — 12 cm$^3$ 10% **kwasu solnego.** Całość długo wstrząsaj, a gdy płyn już zupełnie zjaśnieje, płucz olej wielokrotnie wodą aż do zaniku odczynu kwaśnego. Następnie dodaj miałką przesianą **kredę,** całość dokładnie mieszaj i wreszcie przesącz przez bardzo gęstą tkaninę bawełnianą.

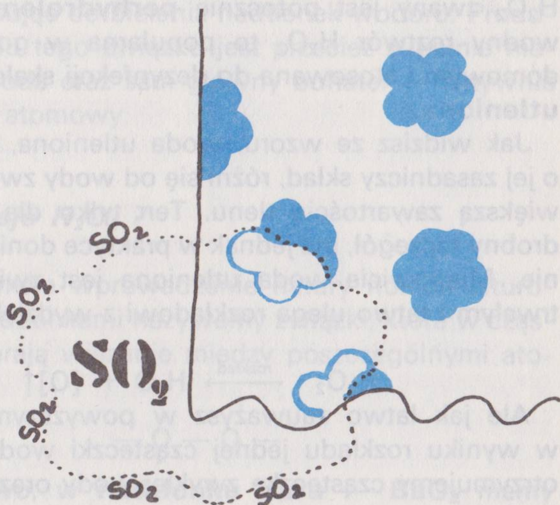
*Jedwab naturalny*

Do bielenia pożółkłych tkanin z jedwabiu naturalnego sporządź kąpiel o składzie:

3 $dm^3$ wody, 50 g $NaHSO_3$ i 30 $cm^3$ kwasu mrówkowego.

Bieloną tkaninę zanurz w tym roztworze i bardzo powoli ogrzewaj go do temperatury 80 °C. Wybieloną tkaninę jedwabną bardzo starannie wypłucz w ciepłej, a następnie zimnej wodzie.

We wszystkich tych przepisach na bielenie różnych produktów nie działałeś bezpośrednio gazowym $SO_2$, ale kwasem siarkawym — $H_2SO_3$, który powstaje w wyniku reakcji $NaHSO_3$ z kwasem solnym czy też mrówkowym.



Ucieszony sukcesem bielenia **nie zapomnij,** proszę Cię, o bardzo dokładnym wypłukaniu każdego wybielonego produktu. Gdy o tym zapomnisz, albo moje wskazówki zlekceważysz — co na jedno wychodzi — wybielone, lecz nie wypłukane produkty staną się kruche, łamliwe, a tkaniny — wiadomo — się rozlecą.

### *Najszlachetniejszy utleniacz*

Tym mianem mamy prawo nazwać **nadtlenek wodoru — $H_2O_2$.** Z uwagi na nietrwałość, w praktyce nigdy nie posługujemy się nadtlenkiem wodoru $H_2O_2$, ale jego wodnymi roztworami. I tak 30% wodny roztwór $H_2O_2$ zwany jest potocznie **perhydrolem,** a 3 — 5% wodny roztwór $H_2O_2$ to popularna w gospodarstwie domowym i stosowana do dezynfekcji skaleczeń **woda utleniona.**

Jak widzisz ze wzoru, woda utleniona, chodzi nam o jej zasadniczy skład, różni się od wody zwykłej — $H_2O$ większą zawartością tlenu. Ten tylko dla niechemika drobny szczegół, ma jednak w praktyce doniosłe znaczenie. Mianowicie woda utleniona jest związkiem nietrwałym i łatwo ulega rozkładowi z wydzieleniem tlenu



$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{rozkład}} H_2O + [0]\uparrow$$

Ale jak łatwo zauważysz w powyższym równaniu, w wyniku rozkładu jednej cząsteczki wody utlenionej otrzymujemy cząsteczkę zwykłej wody oraz pojedynczy

atom tlenu. Właśnie ten swobodny atom tlenu, niezwiązany jak to normalnie bywa w cząsteczkę $O_2$ z drugim atomem tlenu, jest niesłychanie aktywny, można nawet powiedzieć — agresywny.

Powracając do użytego na wstępie określenia wody utlenionej jako najszlachetniejszego utleniacza i znając już mechanizm rozkładu tego związku, określenie to staje się w pełni zrozumiałe. Oto stosując do bielenia nadtlenek wodoru, nie wprowadzamy żadnej obcej substancji.

Przypomnij sobie, jak wyglądało bielenie podchlorynami lub dwutlenkiem siarki. W tych metodach pozostawały produkty, chlor czy $SO_2$, które nie usunięte bardzo starannie i to w porę groziły nawet zniszczeniem bielonych substancji. Tych problemów unika się całkowicie, stosując do bielenia nadtlenek wodoru. Produktem rozkładu tego związku jest przecież zupełnie nieszkodliwa woda oraz sam główny bohater — aktywnie bielący tlen atomowy.

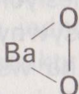
***Jak powstaje** $H_2O_2$ ?*

Najpierw małe wprowadzenie natury nomenklaturowej. Otóż nadtlenkami nazywamy związki, które w cząsteczce zawierają wiązanie między poszczególnymi atomami tlenu:

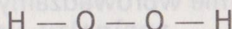


Przykładowo, w **nadtlenku baru — $BaO_2$** mamy

takie właśnie wiązania tlen — tlen, które przedstawiamy we wzorze strukturalnym w następujący sposób:

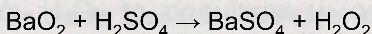



Takie samo wiązanie tlen — tlen występuje i w cząsteczce **nadtlenku wodoru — $H_2O_2$:**



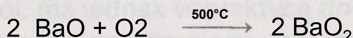

Po tym koniecznym wstępie przejdźmy już do sedna sprawy.

I tak jedną z chyba najstarszych metod otrzymywania wody utlenionej był **rozkład nadtlenku baru kwasem siarkowym.**



$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

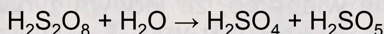
Z kolei sam nadtlenek baru otrzymywano prażąc przy dużym dostępie powietrza tlenek baru BaO w temperaturze 500°C:



$$2\ BaO + O2 \xrightarrow{500°C} 2\ BaO_2$$

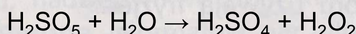
Obecnie nadtlenek wodoru, o czym wspomniałem już w rozdziale 4, jest otrzymywany na skalę przemysłową w wyniku **elektrolizy stężonego roztworu kwasu siarkowego.** W wyniku anodowego utleniania powstaje kwas nadtlenodwusiarkowy(VI) — $H_2S_2O_8$. Związek ten, reagując dalej z wodą, rozkłada się na kwas siarkowy

i kwas nadtlenomonosiarkowy(VI) zwany kwasem Caro — $H_2SO_5$:



$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2SO_5$$

W następnym etapie kwas Caro reaguje z wodą i otrzymuje się kwas siarkowy i nadtlenek wodoru:



$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$

Otrzymany w wyniku pierwszej i drugiej reakcji rozkładu kwas siarkowy jest zawracany do elektrolizy. Natomiast nadtlenek wodoru, w celu zagęszczenia, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.

Czysty bezwodny nadtlenek wodoru — $H_2O_2$ jest bezbarwną syropowatą cieczą o gęstości 1,47 g/cm$^3$ i temperaturze topnienia -0,9 °C. W tej postaci służy jako paliwo rakietowe (stosowano go już podczas drugiej wojny światowej do napędu pocisków V1 i V2) oraz paliwo łodzi podwodnych.

Powszechnie nadtlenek wodoru jest spotykany jako perhydrol lub jako kupowana w aptekach woda utleniona.

Czyste wodne roztwory $H_2O_2$ są dosyć trwałe. Jednak już najmniejsze zanieczyszczenie metaliczne czy nawet odrobinka kurzu lub rysy ścianek naczyń szklanych katalizują rozkład $H_2O_2$. Dlatego też perhydrol powinien być przechowywany w pojemnikach polietylenowych, naczynia szklane muszą być od środka powleczone parafiną. Bardzo silnie katalizują rozkład $H_2O_2$ metale ciężkie, zwłaszcza platyna, również drożdże i wymieniony już kurz z powietrza.

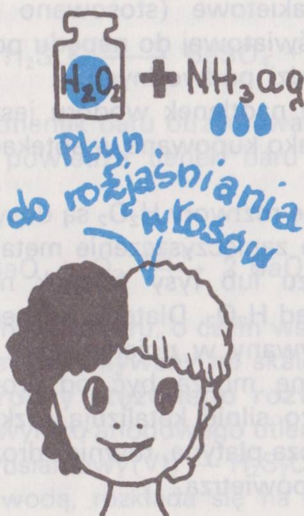
### *Powróćmy do bielenia*

Powszechnie wiadomo, że jednym z najpopularniejszych zastosowań wody utlenionej, czyli roztworu nadtlenku wodoru, jest rozjaśnianie włosów, zwane utlenianiem. Do tego celu służy 4 — 5% roztwór $H_2O_2$. Takiego właśnie roztworu używają fryzjerzy.

Przekonajmy się, w jaki sposób przebiega utlenianie włosów.

Do tego będzie potrzebna woda utleniona oraz pasemko ciemnych włosów albo włosia zwierzęcego.

Do zlewki wlej 2 — 3 $cm^3$ 3% **wody utlenionej,** po czym dodaj 2 — 3 krople **amoniaku $NH_3aq$.** Po wymie-



szaniu masz już gotowy preparat do utleniania włosów. Pasemko włosów lub włosie połóż na płytce szklanej i zwilż je watą umoczoną w roztworze bielącym. Zabieg ten powtarzaj 2 — 3 razy (co 3 — 4 min). Już po pierwszym zwilżeniu włosów zauważysz, że stają się one jaśniejsze.

Barwnikiem, nadającym włosom kolor, jest związek o nazwie **melanina.** Normalnie we włosach melanina występuje w postaci różnej wielkości ziaren, stąd barwa włosów bywa jasna, brązowa lub nawet czarna. Pod wpływem utleniania część barwnika przechodzi w postać rozproszoną, odznaczającą się specyficzną jasnożółtą barwą.

Podobne zmiany barwy, w zależności od wielkości cząstek ciał, obserwujemy na przykład u metali. Platyna w kawałku jest srebrzysta, a sproszkowana — czarna; złoto rozwalcowane na bardzo cienką blaszkę ma kolor zielonkawy.

W wyniku obserwacji procesu utleniania włosów może Ci się nasunąć dosyć podstawowe pytanie:

— Jak to się dzieje, że powietrze zawierające przecież ponad 21% tlenu włosów nam nie rozjaśnia, a 5% woda utleniona tak szybko zmienia brunetkę w blondynkę?

Otóż skutki utleniania zależą od postaci, w jakiej występuje tlen. Jak wiesz, w powietrzu gaz ten występuje w postaci dwuatomowych cząsteczek — $O_2$. Inaczej — woda utleniona — $H_2O_2$ jest związkiem nietrwałym, przeto łatwo ulega rozkładowi. W wyniku rozkładu tworzą się cząsteczki zwykłej wody $H_2O$ i wydzielone zostają pojedyncze atomy tlenu.

Tlen atomowy w porównaniu z cząsteczkami $O_2$ jest wielokrotnie aktywniejszy, skłonny do połączeń. Żywot pojedynczych atomów, a zarazem okres ich beztroskiej swobody trwa krótko, tylko do chwili połączenia się dwu atomów w cząsteczkę.

W chemii często korzystamy z takich energicznych samotników jak atomy tlenu, wodoru czy chloru, a postać tę zwiemy *in statu nascendi* (łac), czyli: w chwili narodzenia, powstawania.

Gdy do wody z dodatkiem amoniaku wprowadzisz pasemko włosów, rozpoczyna się powolny rozkład wody utlenionej, a „rodzące się" atomy tlenu ostro atakują barwnik włosa — melaninę.

Utleniające właściwości wody utlenionej wykorzystuje się nie tylko we włókiennictwie, medycynie i kosmetyce, lecz również do konserwacji dzieł sztuki.

Często stare obrazy olejne są już bardzo ciemne, zczerniałe. Po ostrożnym usunięciu warstewki brudu obrazy bardzo delikatnie przemywa się wodą utlenioną, a wówczas zciemniałe malowidła jaśnieją i nabierają pierwotnych kolorów.

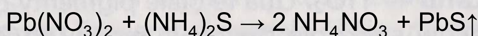
Na czym polega ten zabieg z punktu widzenia chemicznego?

Wyjaśnijmy to doświadczalnie.

W 5 $cm^3$ wody rozpuść 0,1 g **octanu** lub **azotanu ołowiu(II).** Następnie do roztworu tego dodaj parę kropli **wody siarkowodorowej — $H_2S$ aq** lub parę kropli wodnego roztworu **tiomocznika, siarczku amonu** czy też **siarczku sodu.** Każdy z tych związków dodany do roztworów soli ołowiawych natychmiast

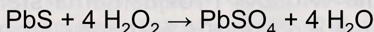



wywołuje strącanie się czarnego osadu **siarczku ołowiu(II) — PbS,** na przykład:



$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2S \rightarrow 2\ NH_4NO_3 + PbS\uparrow$$

Mokry jeszcze osad PbS zalej w probówce 2 $cm^3$ **wody utlenionej.** Nie minie minuta, a czarny osad stanie się zupełnie biały. Ten biały osad powstał w wyniku klasycznej reakcji utleniania, przy czym siarczek ołowiu(II) przeszedł w siarczan tego metalu.



$$PbS + 4\ H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4\ H_2O$$

Jeszcze 100 —150 lat temu podstawowym pigmen-

tern stosowanym do wyrobu farb olejnych była, dzięki doskonałym właściwościom kryjącym, tak zwana **biel ołowiana.** Zmieszana z odpowiednim pigmentem barwnym wchodziła ona w skład niemal wszystkich farb olejnych.

— I co dzieje się dalej? — pytasz ciekawie.

Biel ołowiana, czyli **zasadowy węglan ołowiu(II) — 2 $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$,** reagując z zawartym zawsze w powietrzu **siarkowodorem — $H_2S$** przechodzi powoli w dobrze już Ci znany czarny siarczek PbS.

Tym właśnie wyjaśnia się stopniowe czernienie dawnych obrazów olejnych. Natomiast podczas konserwacji obrazów, po przemyciu ich wodą utlenioną następuje utlenianie PbS do $PbSO_4$, który, jak już wiesz, jest biały.

Mimo że znasz już podstawowy chemizm rozjaśniania starych olejnych obrazów, to jednak odnawianie zabytkowych płócien pozostaw, proszę, fachowcom, konserwatorom sztuki.

Mniej więcej od 100 lat w malarstwie zamiast bieli ołowianej jest używany **tlenek cynku — ZnO** lub **dwutlenek tytanu — $TiO_2$.** Oba te białe pigmenty pod wpływem związków siarki nie czernieją, ponieważ ZnS ma barwę jasną, a dwutlenek tytanu jest chemicznie zdecydowanie bierny i z $H_2S$ w ogóle nie reaguje.

Badając odrobinę farby olejnej, na podstawie zawartych w niej tlenków można więc też w przybliżeniu określić i czas, w którym dany obraz został namalowany.

Od utleniania włosów i rozjaśniania starych obrazów olejnych już tylko krok do bielenia innych substancji wodą utlenioną.

*Włosie i szczecina*

Po dokładnym odtłuszczeniu, na przykład roztworem *Ludwika,* przeznaczone do bielenia włosie lub szczecinę zanurz na 10 —15 min w roztworze o składzie:

| | |
|---|---|
| perhydrol | 10 $cm^3$ |
| woda amoniakalna — $NH_3$ aq | 10 $cm^3$ |
| woda | 80 $cm^3$ |

Zamiast 10 $cm^3$ perhydrolu i 80 $cm^3$ wody możesz użyć po prostu 80 $cm^3$ możliwej do nabycia w aptekach 3% wody utlenionej.

*Kości*

Dokładnie wygotowane i odtłuszczone kości wynieś na słońce i co 10 min zwilż **perhydrolem.** Po 2 — 3-krotnym zwilzeniu kości zupełnie zbieleją.

**Uwaga:** Preparat ten działa silnie utleniająco (parząco) na skórę. Musisz więc pracować koniecznie w rękawiczkach gumowych.

10% roztworem $H_2O_2$ możesz przywrócić dawny wygląd również i pożółkłym wyrobom z **kości słoniowej.** W tym celu taki wyrób dokładnie odtłuść wodą z *Ludwikiem,* umieść w 10% roztworze $H_2O_2$ z dodatkiem paru kropli **wody amoniakalnej.** Po 25 — 30 min żółte brzydkie zabarwienie kości słoniowej zniknie.

*Wosk*

**Naturalny wosk pszczeli** możesz całkowicie wybielić działaniem roztworu $H_2O_2$. W tym celu stopiony wosk lejesz przez małe otworki do 10% wodnego roztworu **wody utlenionej** z paru kroplami $NH_3$aq. Zwiększenie powierzchni poprzez lanie stopionego wosku przyspiesza proces bielenia.

*Skóry jagnięce i kozie*

Po dokładnym odtłuszczeniu skór za pomocą wody i detergentu, na przykład *Ludwika,* przeznaczone do bielenia skóry umieść w roztworze zawierającym 1 $dm^3$ **wody,** 100 $cm^3$ **perhydrolu** i 1 $cm^3$ **wody amoniakalnej — $NH_3$aq.**

I tym razem zamiast 1 $dm^3$ wody i 100 $cm^3$ perhydrolu możesz użyć 900 $cm^3$ 3% wody utlenionej, oczywiście z dodatkiem 1 $cm^3$ wody amoniakalnej — $NH_3$aq.

Bielenie skór w tym roztworze trwa 1 —3 h. Następnie skóry płucz dokładnie w zimnej wodzie , a później w wodnym roztworze mydła, w końcu wysusz.

*Tkaniny*

Do bielenia **tkanin,** zwłaszcza białych pożółkłych, z **jedwabiu naturalnego** oraz bardzo **delikatnego batystu,** stosuje się następujący roztwór:

w 1 dm$^3$ gorącej **wody** o temperaturze 60 °C rozpuść 2,5 cm$^3$ **szkła wodnego,** następnie dodaj 8 cm$^3$ 30% **$H_2O_2$.**

Gdy brak Ci perhydrolu, kąpiel sporządź z 3% wody utlenionej. W tym celu do 900 cm$^3$ wody dodaj 2,5 cm$^3$ szkła wodnego oraz 70 cm$^3$ 3% wody utlenionej.

W jednej z podanych kąpieli pozostaw bielone tkaniny, często je poruszając, przez 10 — 20 min. Następnie tkaniny dokładnie wypłucz w wodzie, później w wodzie z dodatkiem rozpuszczonego mydła i jeszcze raz w wodzie.

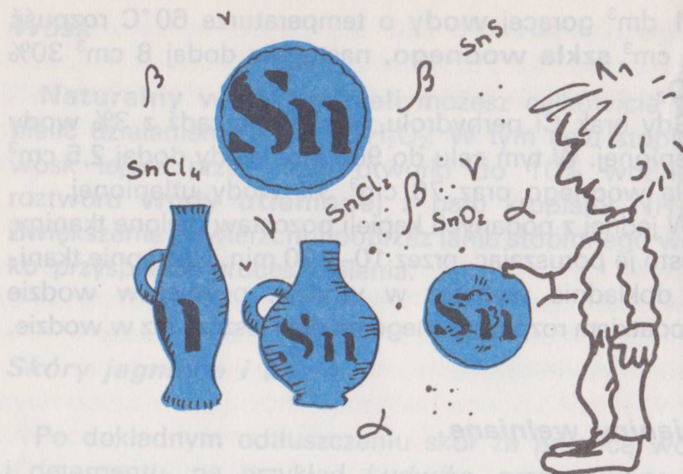
### *Dzianiny wełniane*

Dotyczy to przede wszystkim bielenia pożółkłych swetrów, pulowerów czy szali. **Pamiętaj,** że wyrobów wełnianych bez obawy zniszczenia nie można bielić, ani podchlorynami, ani za pomocą $SO_2$.

Do bielenia tkanin wełnianych sporządza się następującą kąpiel:
1 dm$^3$ **wody** ogrzej do 30 °C, dodaj 2 g **czteroboranu sodu — $Na_2B_4O_7$,** następnie 25 cm$^3$ 30% **$H_2O_2$** i całość mieszaj.

Gdy nie masz perhydrolu, to sporządź roztwór o składzie:
900 cm$^3$ wody, 2 g czteroboranu sodu i 200 cm$^3$ 3% wody utlenionej.

Do tak sporządzonej kąpieli włóż wełnianą tkaninę, często ją poruszając. Bielenie trwa 1 —3 h. Oczywiście na koniec tkaninę dokładnie wypłucz.




## 6. O CYNIE I JEJ ZWIĄZKACH

Niedawno od jednego z Twoich kolegów otrzymałem długi, ciekawy list, z którego fragment cytuję: — „Słyszałem, że cyna może się rozpadać na proszek i także świecić? Czy mogę to doświadczalnie sprawdzić?"

Jak zawsze w takich przypadkach wyciągnąłem rękę do mego przyjaciela i dobrego doradcy — do półki z książkami, gdzie stoją gotowe do pomocy podręczniki, encyklopedie, opracowania o charakterze monograficznym. Poruszony temat tak mnie zaciekawił, że nie tylko zapoznałem się z odpowiednią literaturą, ale i wykona-

tern sam sporo doświadczeń. Teraz jestem gotów do podzielenia się z Tobą wielu ciekawymi wiadomościami dotyczącymi właśnie cyny i jej związków.

***Początki***

Pierwiastka **cyny** o symbolu chemicznym Sn mamy w skorupie ziemskiej bardzo — ale to bardzo mało, a mimo to metal ten był znany i używany przez człowieka już niemal od zarania dziejów. Najprawdopodobniej wpłynęły na to — łatwość wytopu z rud i niska temperatura topnienia cyny, co bardzo ułatwiało jej przeróbkę. Już nawet w prymitywnym ognisku podsycanym drewnem, można z rudy wytopić cynę i odlać z niej, na przykład w glinianej formie, przedmiot odpowiedniego kształtu.

W następnej epoce odkryto **brąz,** czyli **stop cyny z miedzią.** Brąz rozpowszechnił się szybko i opanował na całe wieki ówczesny świat.

Gdy odkryto żelazo, zainteresowanie cyną nie zmalało, gdyż zdobyła sobie trwałą pozycję surowca służącego do wyrobu wszelkiego rodzaju dzbanów, kufli, mis, talerzy, pucharów, wazonów, a następnie była surowcem do wyrobu piszczałek organowych.

Jako ciekawostkę można podać, że jednym z powodów podboju dzisiejszej Wielkiej Brytanii przez imperium rzymskie, była chęć posiadania bogatych złóż cyny występujących w Kornwalii.

*Dziwny metal*

Od historii przejdźmy już do teraźniejszości i spróbujmy dokładniej opisać ciekawe właściwości tego metalu. Dziwnym rzeczywiście metalem jest ta cyna. Żaden z innych pierwiastków metalicznych nie potrafi tak jak ona być już nie dwu-, lecz aż trójlicowym.

Tak, to nie żadna pomyłka. — Metaliczna cyna może występować aż w trzech różniących się od siebie postaciach zwanych **odmianami alotropowymi.** Te alotropowe odmiany cyny są oznaczone literami greckimi: β (beta), γ (gama) i α (alfa).

Najbardziej znana szerokiemu ogółowi jest odmiana β. Jest to miękki i ciągliwy metal o srebrzystym połysku. Jego masa właściwa wynosi 7,29 g/cm$^3$, a temperatura topnienia 231,8 °C.

Odmiana β jest zbudowana z tetragonalnych kryształów. Gdy laskę lub pręt takiej cyny zginamy, słychać wyraźny chrzęst (trzeszczenie). Odgłos ten zwany „krzykiem cyny" powstaje w wyniku wzajemnego tarcia tetragonalnych metalicznych kryształów. Od wieków zginanie laski cynowej stanowi próbę jej czystości. Charakterystyczny „krzyk cyny" wydaje jedynie metal czysty. Natomiast cyna stopiona z ołowiem, jest podczas tej próby „głucha".

Przez zginanie laski i Ty możesz od razu stwierdzić, czy masz do czynienia z czystą cyną czy z jej stopem z ołowiem.

Odmiana cyny β jest miękka i bardzo ciągliwa, daje się łatwo rozwalcowywać na bardzo cienkie folie nawet do

15 µm. Folie takie, zwane **staniolem** lub **cynfolią,** do czasu rozpowszechnienia się aluminium królowały jako opakowania, zwłaszcza w przemyśle spożywczym, jak również jako tuby do past. Do czasów drugiej wojny światowej czekolada i herbata pakowane były w staniol.

Gdy odmiana cyny β zostanie ogrzana do 162°C, przechodzi w odmianę γ, którą stanowią romboidalne kryształy. Zmiana struktury wpływa też i na zmianę właściwości fizycznych. Mianowicie, odmiana cyny γ ma postać kruchej rozpadającej się masy. Jej masa właściwa maleje do 6,54 g/cm$^3$, a za to temperatura topnienia wzrasta do 238,8°C. Dawna plastyczność zanika na rzecz kruchości.

Sprawdźmy to doświadczalnie.

2 — 3 małe kawałeczki możliwie czystej cyny ogrzewaj w tygielku lub w parowniczce do temperatury około 170°C. Następnie ogrzany kawałeczek cyny szybko przenieś na kowadełko i uderz młotkiem. Pod wpływem uderzenia metal się nie spłaszczy, lecz po prostu rozsypie na małe kawałeczki.

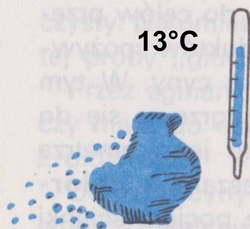
A więc widzisz sam, że odmiana cyny γ jest naprawdę krucha. Zjawisko to wykorzystywane było od wieków przy tak zwanym **pobielaniu naczyń miedzianych.** Wnętrza naczyń miedzianych służących do celów przechowywania czy przygotowywania produktów spożywczych powlekano od środka warstewką cyny. W tym celu oczyszczone naczynie miedziane ogrzewa się do temperatury około 300°C, po czym do jego wnętrza wrzuca się rozdrobnioną **cynę** wymieszaną z **chlorkiem amonu — $NH_4Cl$** i energicznie pociera ścianki

zwitkiem pakuł konopnych. W temperaturze około 300°C rozdrobniona cyna łatwo się topi, a sublimujący chlorek amonu oczyszcza powierzchnię miedzi i ułatwia pokrywanie jej cyną.

Odmianę cyny γ stosowaną do pobielania naczyń miedzianych otrzymywano łatwo, bo przez mechaniczne rozdrabnianie odmiany β ogrzanej do temperatury ponad 162°C.

Odmiana β w temperaturze poniżej 13,2°C przechodzi w odmianę *α*. Cyna *α*. to szary proszek utworzony z subkryształków o budowie regularnej. Masa właściwa cyny α wynosi tylko 5,75 g/cm³. Ponieważ masa właściwa odmiany β wynosi 7,29 g/cm³, jej przejście w odmianę α jest związane oczywiście ze znacznym powiększeniem objętości.

W zakresie temperatury 13,2 — 0°C przemiana białej błyszczącej metalicznej cyny β w szary proszek cyny α przebiega bardzo powoli. Jednak obniżenie temperatury do -48°C tak przyspiesza przemianę cyny β w a, że już w przeciągu kilkunastu godzin przedmiot cynowy może cały ulec rozpadowi.




Zjawisko rozsypywania się w proszek w niskich temperaturach wyrobów cynowych, zwane **zarazą cynową,** było już znane od dawna. Przechodzenie odmiany cyny β w odmianę a stwierdził doświadczalnie już pod koniec XIX wieku słynny chemik Mendelejew, badając na zlecenie władz wojs-

kowych przyczyny rozsypywania się cynowych guzików sortów mundurowych wysyłanych do garnizonów na Syberię. Według jego badań, ponad wszelką wątpliwość powstały proszek stanowił odmianę alotropową, a nie produkty korozji cyny.

Za decydującym wpływem niskiej temperatury na przemianę cyny β w cynę α świadczą też liczne historycznie udokumentowane fakty rozsypywania się w szary proszek cynowych piszczałek organów kościelnych.

Dalsze badania tego ciekawego i do dnia dzisiejszego nie całkowicie wyjaśnionego zjawiska przyniosły nowe spostrzeżenia. A więc odkryto, iż skład stopu cyny, z którego jest wykonany przedmiot, jak i temperatura otoczenia, odgrywają tu decydującą rolę. I tak przechodzeniu odmiany cyny β w α **zapobiegają** już niemal śladowe dodatki metali: As, Ge, In, Pb, Sb, Bi. Natomiast przechodzenie odmiany cyny β w α **przyspieszają** nawet śladowe dodatki takich metali jak: Al, Co, Mg, Mn, Zn.

Następnie doświadczalnie stwierdzono możliwość indukowania czy też przenoszenia zarazy cynowej na „zdrowe" wyroby już przez samo pocieranie odmiany cyny β odmianą α. Oczywiście musi się to odbywać w temperaturze poniżej 13,2°C, a sam wyrób cynowy nie może zawierać wymienionych dodatków metalicznych zapobiegających przemianie cyny β w cynę α.

Co ciekawsze, już samo zetknięcie się w niskich temperaturach cyny β z takimi związkami jak CdTe lub InSb powoduje powstawanie odmiany α.

Przechodzenie w niskich temperaturach odmiany β w α, czyli zaraza cynowa, zwana też **dżumą cynową,** była jednym z powodów niemal powszechnego zniszczenia tak dawniej popularnych wyrobów cynowych. Inną również ważną przyczyną minimalnej obecności wyrobów cynowych na przykład w muzeach są same właściwości fizyczne cyny. Jest ona, jak wiemy, miękka i niskotopliwa. Nic więc dziwnego, że na przestrzeni wieków liczne naczynia, zastawy stołowe, świeczniki i inne artystyczne wyroby cynowe po prostu wielokrotnie przetapiano. Ogromne spustoszenie w kolekcjach wyrobów cynowych poczyniła I wojna światowa. Niemcy odcięci blokadą floty angielskiej od importu surowców, już w drugim roku wojny odczuwali wielki deficyt metali kolorowych, a zwłaszcza cyny. Wtedy to w sposób barbarzyński rekwirowano i przetapiano między innymi brązowe dzwony, posągi oraz wszelkie wyroby z cyny.

Chcąc ułatwić Ci zapamiętanie, podaję zestawienie właściwości omówionych już trzech odmian cyny.

**Porównywanie właściwości odmian cyny**

| **Odmiana, nazwa** | **Postać i wygląd** | **Masa właściwa g/cm³** | **Temperatura topnienia °C** | **Powstawanie** |
|---|---|---|---|---|
| Cyna β<br>Cyna biała | metal o srebrzystym połysku;<br>kryształy tetragonalne | 7,29 | 231,8 | postać naturalna |

| Odmiana, nazwa | Postać i wygląd | Masa właściwa g/cm³ | Temperatura topnienia °C | Powstawanie |
|---|---|---|---|---|
| Cyna γ<br>Cyna granulowana | szara, krucha, rozpadająca się masa;<br>kryształy romboidalne | 6,54 | 238,8 | z cyny α w temperaturze <162°C |
| Cyna α<br>Cyna szara | szara, ciężki;<br>submikrokryształy regularne | 5,75 | ? | z cyny α w temperaturze 13,2°C |

## *Zaczynamy od surowców*

Jeżeli masz związki cyny, to będziesz mógł wykonać wiele ciekawych doświadczeń. Ponieważ jednak kupno związków takich jak chociażby chlorek $SnCl_2$, azotan $Sn(NO_3)_2$, czy siarczan $SnSO_4$ jest bardzo trudne, trzeba się będzie wziąć samemu ostro do roboty i otrzymać je we własnym domowym laboratorium. Całe szczęście, że o podstawowy, „cynonośny" surowiec nie będzie tym razem specjalnie trudno, ponieważ są dwie możliwości:

— puszki po konserwach;

— lut cynowy.

Niestety, mimo pozornej prostoty, użycie surowca pierwszego w praktyce będzie żmudne, bo powłoka cyny na puszkach jest bardzo, ale to bardzo cienka. Dlatego też trzeba by przerobić bardzo dużo puszek.

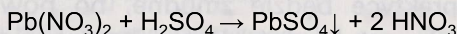
Surowiec drugi, **lut cynowy**, stosowany powszechnie do lutowania, jest to **stop cyny i ołowiu.** W zależności od potrzeby i przeznaczenia, luty zawierają 80, 60 lub 40% cyny, resztę stanowi ołów.

W porównaniu z puszkami, lut to surowiec wysokoprocentowy. Niestety nie ma róży bez kolców. Na to aby wykorzystać ten wysokoprocentowy surowiec będziesz musiał włożyć nieco wysiłku i czasu na oddzielenie ołowiu. Im prędzej zabierzesz się do pracy, tym prędzej ją skończysz.

W dużej zlewce umieść 8 — 10 g rozdrobnionego **lutu,** zalej go 50 $cm^3$ zimnego 4 — 5% roztworu **$HNO_3$,** po czym zlewkę zakryj. Roztworzenie lutu będzie trwało parę dni i aby proces ten przyspieszyć, zawartość zlewki trzeba kilka razy na dobę mieszać.

**Pamiętaj,** że do roztwarzania cyny nie wolno stosować gorącego stężonego $HNO_3$, gdyż powstałby wówczas nierozpuszczalny kwas **β-cynowy — $SnO_2 \cdot 2H_2O$.** Jeżeli zaś użyjesz zimnego $HNO_3$, to po paru dniach otrzymasz wodną mieszaninę **azotanu ołowiu(II) — $Pb(NO_3)_2$** i **azotanu cyny(II) — $Sn(NO_3)_2$.** Po przesączeniu do klarownego i lekko ogrzanego roztworu dodaj, ale dosłownie po kropli, 20 $cm^3$ 15% **$H_2SO_4$** i całość mieszaj. Po chwili na dnie zacznie gromadzić się biały, bardzo drobny osad. Jest to **siarczan ołowiu(II) — $PbSO_4$.**

Powstał on w wyniku reakcji o następującym równaniu:



$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + 2\ HNO_3$$

Dodając ostrożnie **$H_2SO_4$** usuniesz z roztworu cały

po kilku dniach

50 $cm^3$
4-5% $HNO_3$ nakryj

**8-10** g lutu

**20** $cm^3$
15% $H_2SO_4$

$Pb(NO_3)_2 + Sn(NO_3)_2$

$PbSO_4$

odsącz

$Sn(NO_3)_2$

blaszka cynkowa

kryształki cyny

zawarty w nim azotan ołowiu(II). Pamiętaj jednak, aby unikać dodania nadmiaru kwasu.

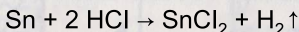
Po odsączeniu osadu $PbSO_4$, do roztworu wstaw wyczyszczoną do połysku blaszkę cynkową. Na jej powierzchni będą się osadzać błyszczące kryształki — igiełki metalicznej cyny. Po 2 dniach blaszkę wyjmij i osadzone na niej kryształki cyny zeskrob drewienkiem. W ten sposób otrzymałeś czystą metaliczną cynę i do tego rozdrobnioną.

Jeżeli natomiast surowcem mają być cynowane puszki, to do zlewki napełnionej 15% HCl włóż czystą umytą puszkę po konserwach i poruszaj ją w kwasie, trzymając szczypcami. Roztwarzanie cyny trwa parę minut, a odsłonięcie stalowego podłoża sygnalizuje koniec reakcji. Wtedy puszkę wyjmij, opłucz nad innym naczyniem niewielką ilością wody i przystąp do roztwarzania cyny z puszki następnej.

W ten sposób w 100 $cm^3$ kwasu musisz roztworzyć cynę z 10 —15 puszek (0,25 kg).

Oczywiście wraz z cyną roztworzysz też i nieco żelaza, ale to już nie jest dla nas takie ważne.

Podczas reakcji cyny z kwasem solnym powstaje bardzo dobrze w wodzie rozpuszczalny chlorek cyny(II) — $SnCl_2$:

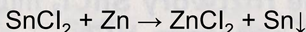


$$Sn + 2\,HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$$

a oprócz niego i chlorek żelaza(III) — $FeCl_3$.

Masz w roztworze mieszaninę chlorków i trzeba z niego wydobyć cynę, korzystając z pomocy metalicznego cynku.

Tak, jak i poprzednio, do przesączonego roztworu wstaw blaszkę cynkową, na której wskutek redukcji osadzą się kryształki cyny:



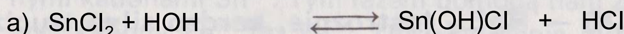
$$SnCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Sn\downarrow$$

***Podstawowy związek***

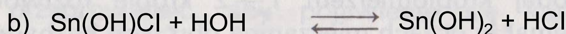
W każdym, nawet domowym, laboratorium podstawowym związkiem cyny jest **chlorek cyny(II) — $SnCl_2$.** A surowcem do jego wykonania może być metaliczna cyna lub osad kryształków zebrany z blaszki cynkowej.

5 g czystej rozdrobnionej **cyny** roztwórz na gorąco w 15 $cm^3$ 25% **kwasu solnego.** Roztwór odstaw do krystalizacji do lodówki, potem odsącz kryształy i wysusz je cienko rozłożone na talerzu w ciepłym miejscu. Po zagęszczeniu przesączu uzyskasz nowe porcje kryształów. Kryształy przechowujemy w zamkniętym naczyniu.

Z wymienionej ilości surowców otrzymasz co najmniej 8 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Jego bezbarwne kryształy topią się w temperaturze 37,7 °C. Musisz jednak **pamiętać,** że czyste wodne roztwory chlorku cyny(II) są bardzo nietrwałe. Mianowicie obojętne roztwory $SnCl_2$ ulegają hydrolizie przebiegającej w dwu etapach:



a) $SnCl_2 + HOH \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$

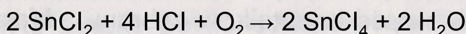


b) $Sn(OH)Cl + HOH \rightleftharpoons Sn(OH)_2 + HCl$

Dwukierunkowe strzałki w równaniach informują nas, że w zależności od stężenia substratów, reakcje mogą mieć różny przebieg. Dlatego to, aby nie dopuścić **do** hydrolizy, **wodne roztwory $SnCl_2$** muszą być zakwaszone dodatkiem stężonego **HCl.**

Ale i na tym jeszcze nie koniec kłopotów z przechowywaniem $SnCl_2$.

Oto związek ten, nawet silnie zakwaszony, reagując z tlenem z powietrza przechodzi w **chlorek cyny(IV) — $SnCl_4$,** czyli mamy tu utlenienie kationów $Sn^{2+}$ do $Sn^{4+}$ i zobojętnienie w myśl równania:



$$2\,SnCl_2 + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

Można nie dopuścić do tego rodzaju reakcji wrzucając jeszcze do buteleczki z zakwaszonym wodnym roztworem $SnCl_2$ na dno parę kawałeczków **metalicznej cyny.**

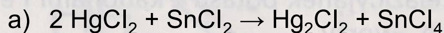
***Sole $Sn^{2+}$ reduktorem***

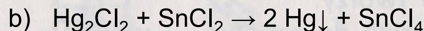
Przysłowie głosi, że nie ma dymu bez ognia. Skoro więc kationy $Sn^{2+}$ tak łatwo i chętnie przechodzą w $Sn^{4+}$, czyli się utleniają, to oczywiście jednocześnie musi zachodzić i jakaś reakcja przeciwna, czyli redukcja. Spróbuj się o tym sam przekonać.

Na szkiełko zegarkowe nanieś 2 — 3 krople **chlorku rtęci(II) — $HgCl_2$ (ostrożnie, bardzo silna trucizna!)** i dodaj kroplomierzem 1 —2 krople roztworu **$SnCl_2$.** Niemal w oczach mieszanina obu tych bezbarw-

nych i klarownych cieczy zciemnieje i wkrótce pojawi się szary osad **metalicznej rtęci — Hg.**

Zapiszmy wyniki tych dwu kolejnych reakcji:


a) $2\ HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4$


b) $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2\ Hg\downarrow + SnCl_4$

A więc kationy cyny $Sn^{2+}$ uległy utlenieniu do $Sn^{4+}$ kosztem redukcji kationów rtęci do czystego metalu.

W podobny sposób proponuję Ci teraz dokonanie redukcji soli bizmutu.

3 krople roztworu **chlorku cyny(II)** zadaj ostrożnie, po kropli, 10% **wodorotlenkiem potasu,** aż tworzący się w pierwszej chwili osad **wodorotlenku cyny(II) - $Sn(OH)_2$** nie zostanie rozpuszczony. Powstanie **$KHSnO_2$ — cynin potasu.** Roztwór $KHSnO_2$ ostudź.

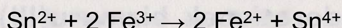
W oddzielnej probówce dodaj do **azotanu bizmutu(III) — $Bi(NO_3)_3$ wodorotlenku potasu — KOH.** Strąca się **wodorotlenek bizmutu(III) — $Bi(OH)_3$.** Roztwór z osadem $Bi(OH)_3$ zlej do świeżo przyrządzonego i ostudzonego roztworu cyninu potasu — $KHSnO_2$. Po zamieszaniu zaobserwujesz wydzielanie się czarnego proszku **bizmutu. Pamiętaj** proszę, że doświadczenie to trzeba wykonać na zimno, bo ogrzewanie reagujących roztworów mogłoby wywołać wydzielanie się czarnych osadów tlenku cyny(IV) lub cyny metalicznej.

I jeszcze jedna propozycja doświadczenia z agresywnymi kationami $Sn^{2+}$. Tym razem pomogą nam zredukować kationy $Fe^{3+}$ do $Fe^{2+}$. Doświadczenie możesz tak przeprowadzić, aby pojawienie się kationów $Fe^{2+}$ zostało jakoś wyraźnie zasygnalizowane.

Otóż istnieje taki związek, **zwany żelazicyjankiem potasu — $K_3[Fe(CN)_6]$,** który z kationami $Fe^{2+}$ od razu daje piękny niebieski osad, zwany **błękitem Turnbulla.** Co ważniejsze, żelazicyjanek potasu z kationami $Fe^{3+}$ barwnego osadu nie tworzy.

— Jak się mam wziąć do roboty? — wołasz.

Do dwu probówek wkraplasz po 2 — 3 krople wodnego roztworu **chlorku żelaza(III) — $FeCl_3$,** dolewasz wody i wkraplasz po 2 — 3 krople wodnego roztworu **żelazicyjanku potasu $K_3[Fe(CN)_6]$.** Jedna probówka służyć nam będzie do porównywania barw. Do drugiej z probówek dodaj po kropli, ciągle mieszając, wodny roztwór **chlorku cyny(II) — $SnCl_2$.** Już po dodaniu 2 — 3 kropli $SnCl_2$ dotychczas bezbarwna mieszanina w probówce przybierze nagle kolor błękitny. A więc musiały się pojawić kationy $Fe^{2+}$. Powstały one z $Fe^{3+}$ w wyniku redukcji przez kationy cynawe:



$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

### *Utlenianie do czwartego stopnia*

Teraz przyszła kolej na związki cyny czterowartościowej. Najpopularniejszym przedstawicielem tej grupy jest **chlorek cyny(IV) — $SnCl_4$,** czyli zawierający kationy $Sn^{4+}$. Związek ten otrzymasz utleniając chlorek cyny(II) do chlorku cyny(IV) na przykład gazowym chlorem.

Do probówki wlej zimny 20 — 30% wodny roztwór **$SnCl_2$,** zanurz w nim rurkę szklaną sięgającą dna i prze-

10 min

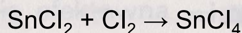
$Cl_2$

20% $SnCl_2$

$SnCl_4$

puszczaj przez nią bardzo powolny strumień **chloru** przez około 10 min.

Atomy chloru redukujące się do anionów $Cl^-$ utleniają kationy $Sn^{2+}$ do $Sn^{4+}$:

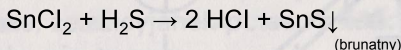


$$SnCl_2 + Cl_2 \rightarrow SnCl_4$$

### *Jak odróżnić kationy $Sn^{2+}$ od kationów $Sn^{4+}$ ?*

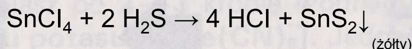
Wbrew pozorom zadanie takie nie jest wcale trudne. Jeżeli do roztworu **chlorku cyny(II) — $SnCl_2$** dodasz **wody siarkowodorowej** (wody nasyconej siarkowo-

dorem — $H_2S$), wytrąci się wtedy bezpostaciowy, brunatny osad **siarczku cyny(II) — SnS:**



$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow 2\ HCl + SnS\downarrow \underset{(brunatny)}{}$$

Natomiast dodając **wodę siarkowodorową** do roztworu **chlorku cyny(IV) — $SnCl_4$,** otrzymasz jasnożółty osad **siarczku cyny(IV) — $SnS_2$:**



$$SnCl_4 + 2\ H_2S \rightarrow 4\ HCl + SnS_2\downarrow \underset{(żółty)}{}$$

Biorąc pod uwagę różnicę barw siarczków cyny (SnS — brunatny, a $SnS_2$ — żółty), można łatwo udowodnić, z jakim kationem cyny mamy do czynienia.

**I** tu ciekawostka — **siarczek cyny(IV) — $SnS_2$** otrzymany w postaci krystalicznej odznacza się piękną, złotawą barwą. Stąd też dawne zastosowanie tego związku do wyrobu pigmentów, podstawy do farb złotych. Zaraz zresztą pigment taki sam otrzymasz.

W porcelanowym tygielku umieść 3 g **cyny** i po stopieniu dodaj 1,5 g **rtęci.**

**Uwaga:** Doświadczenie to możesz wykonać jedynie na otwartej przestrzeni, a to z uwagi na **silnie toksyczne działanie par rtęci.**

Po utworzeniu się amalgamatu cyny wsyp do tygielka mieszaninę 1,8 g **siarki — S** z 1,5 g **chlorku amonu — $NH_4Cl$.** Zawartość tygla wymieszaj, nakryj pokrywką i ogrzewaj powoli do temperatury 300 °C. Po około 30 min ogrzewania otrzymasz złocisty **siarczek cyny(IV) — $SnS_2$,** który dawniej zwano **fałszywym złotem.**

Jeszcze raz **przypominam** o konieczności ogrzewania tygielka na otwartej przestrzeni!

### *Jak w prosty sposób wykrywać cynę?*

Na pewno przyda Ci się wiadomość, że do bardzo czułych reakcji należy **próba na cynę w płomieniu,** czyli tak zwana **próba Meissnera.**

Do roztworu zawierającego **związki Sn** (nawet jego bardzo małe ilości), umieszczonego w zleweczce, dodaj 10% **HCl,** wrzuć parę kawałeczków **Zn** i natychmiast zanurz dolną część probówki napełnionej zimną wodą. Następnie tę część probówki szybko umieść w nieświecącej części płomienia palnika. Na dnie probówki (od strony zewnętrznej) zaobserwujesz przez krótki moment charakterystyczne błękitne zabarwienie płomienia. Jeżeli będziesz obserwować probówkę na ciemnym tle, wtedy wyraźnie zauważysz jak gdyby niebieską poświatę otaczającą probówkę w płomieniu. Jest to próba bardzo czuła.

— I jednocześnie efektowna — zacierasz ręce.

### *Cyna środkiem mącącym*

Znasz przecież wygląd nieprzezroczystych szyb czy szkieł zwanych mlecznymi. Otóż surowcem do otrzymywania tego rodzaju mlecznych, nieprzezroczystych

szkieł, jak i białych emalii nakładanych na pralki, lodówki czy wanny, jest **tlenek cyny(IV) — $SnO_2$.**

Do paru kropli roztworu **$SnCl_4$,** dodaj 1 — 2 krople roztworu **NaOH**. Od razu strąca się kolidalny osad **wodorotlenku cyny(IV) — $Sn(OH)_4$.** Po silniejszym ogrzaniu wodorotlenek cyny(IV) przechodzi w tlenek **cyny(IV) — $SnO_2$.**

Jeśli chcesz zbadać właściwości mącące otrzymanego związku, wykonaj **próbę z perłą boraksową.**

A więc w zagięciu drucika, przez jego kolejne zanurzenie w **boraksie** i stapianie w płomieniu palnika, wykonaj szklistą i całkowicie przezroczystą kuleczkę. Gorącą kuleczką dotknij mokrego osadu **$SnO_2$** i zaraz koniec drucika wraz z perełką boraksową wprowadź ponownie do płomienia. Po chwili Twoja dotychczas przejrzysta perełka przybierze mleczny, matowy wygląd.

Takie działanie w stosunku do przejrzystej, szklistej masy zwiemy mącącym. Tlenek cyny(IV) dodany do niskotopliwych szkliw (zwanych emaliami) nakładanych na metale, nadaje im kolor biały.

***Pokrywanie cyną***

Będziemy teraz zajmować się pokrywaniem metali cyną. Nie obawiaj się, nie mam zamiaru Cię namawiać do cynowania stalowej blachy na puszki. Jednak umiejętność pokrycia tym metalem różnych drobiazgów elektrotechnicznych przyda się na pewno. Warto również wiedzieć, czym i jak przeprowadzić cynowanie drobnych

śrubek, nakrętek, podkładek, haczyków, zameczków i innych drobiazgów. Pokryte cyną przedmioty stalowe, miedziane czy mosiężne są estetyczne, jasne i długo nie poddają się korozji.

To jeszcze nie wszystkie korzyści z umiejętności wypływających z opanowania sztuki cynowania. Umożliwi Ci ona również wytwarzanie specjalnych, pięknych powłok o nadzwyczaj efektownych walorach dekoracyjnych. Powłoki takie, zwane krystalitowymi, nadają się świetnie na lampy, żyrandole, ramki, tace i tym podobne przedmioty.

### *Na początek bezprądowo*

Lojalnie Cię uprzedzam, że galwaniczne cynowanie jest już procesem bardziej złożonym. Dlatego też proponuję Ci rozpocząć od stosunkowo łatwiejszego cynowania bezprądowego.

Jesteś ciekaw — Jakie to metale da się bezpośrednio cynować?

Praktycznie wszystkie najpospolitsze — stal, miedź i mosiądz. Przedmioty przeznaczone do cynowania muszą być bardzo dokładnie przygotowane. A więc trzeba je **oszlifować, wypolerować, odtłuścić, wytrawić i wypłukać.**

Oczywiście szlifowanie i polerowanie bywa zbędne, jeżeli przedmioty przeznaczone do cynowania są gładkie i błyszczące. Oba te zabiegi można też pominąć, gdy nie zależy Ci na wyglądzie powłoki. Nie popieram jednak

takiego lenistwa. Zresztą zemści się ono na Tobie i to stosunkowo prędko. Przecież, jak dobrze już o tym wiesz, odporność metali na korozję w dużej mierze zależy od chropowatości ich powierzchni. Im powierzchnia jest gładsza, o mniejszej ilości rys, wżerów, zadrapań, tym dłużej i skuteczniej będzie się opierała atakom korozji.

Ta sama zasada dotyczy również powierzchni pokrytych powłokami. Osobiście uważam, że pokrywanie przedmiotów bardzo chropowatych jest marnotrawstwem czasu, odczynników i — najczęściej — energii elektrycznej.

**Cynowanie bezprądowe** polega na zanurzeniu w odpowiednim roztworze pokrywanych części na 0,5 — 2 h. Roztwór musi być ogrzewany (najlepiej na łaźni wodnej) do temperatury 70 — 90°C, a część pokrywana — często poruszana.

### *Cynowanie stali*

Musisz przyrządzić kąpiel o składzie:
chlorek cyny(II) — $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1,5 g
siarczan cyny(II) — $SnSO_4 \cdot 10H_2O$ 16 g
woda do objętości 100 $cm^3$

Kąpiel tę ogrzej do temperatury 95 °C, po czym w koszyczku z cienkiego drutu stalowego zanurz przeznaczone do cynowania przedmioty.

W celu ułatwienia osadzania się cyny do koszyczka z przedmiotami stalowymi musisz dodać 2 — 3 małe

# CHEMICZNE CYNOWANIE STALI

15 min



elektrolit:

95°C

$SnCl_2$ - 1,5 g

$SnSO_4$ - 16 g

$H_2O$ - 100 $cm^3$

kawałeczki **blachy cynkowej.** Cynowanie trwa 15 min W tym czasie musisz temperaturę utrzymywać na poziomie prawie 95°C oraz często potrząsać koszyczkiem z pokrywanymi częściami.

***Cynowanie mosiądzu***

Tym razem kąpiel ma skład następujący:

| | |
|---|---|
| chlorek cyny(II) — $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | 2,5 g |
| kwaśny winian potasu — $KHC_4H_4O_2$ 1 g | |
| woda do objętości | 100 cm$^3$ |

Kąpiel ogrzej do temperatury 85 °C i zanurz w niej przedmioty zawieszone na nitkach. Czas cynowania wynosi 45 min.

***Cynowanie miedzi***

Sporządź roztwór o składzie:

| | |
|---|---|
| chlorek cyny(II) — $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ | 3 g |
| wodorotlenek sodu — NaOH | 6 g |
| woda do objętości | 100 cm$^3$ |

Gdy temperatura osiągnie już 90 °C, przeznaczone do cynowania przedmioty miedziane wsyp do koszyczka z tworzywa sztucznego, dodaj 2 — 3 **kawałeczki cyny** i zawieś go tak, by zanurzał się w roztworze. Cynowanie trwa 1,5 h. W tym czasie potrząsaj często koszyczkiem z częściami i uważaj, aby temperatura wynosiła około 90 °C.

Przedmioty po cynowaniu musisz dokładnie opłukać najpierw gorącą, a następnie zimną wodą i wysuszyć.

### *Cynowanie z prądem*

Istnieją dwa rodzaje kąpieli do galwanicznego cynowania. Są to **kąpiele kwaśne i alkaliczne.** Ostatecznie sam odczyn kąpieli nie byłby taki ważny, gdyby za tym nie kryły się poważne konsekwencje.

**Kąpiele kwaśne** są stosunkowo proste do sporządzenia, praca z nimi jest łatwa, ale niestety nadają się one jedynie do pokrywania przedmiotów płaskich. Podstawową wadą kwaśnej kąpieli do cynowania jest jej mała wgłębność, czyli niezdolność do pokrywania wszelkich zagłębień. I tak na przykład gdybyś w takiej kąpieli pokrywał miedziany czy stalowy kubek, to na jego zewnętrznych powierzchniach osadziłaby się gruba powłoka cyny, powierzchnia wewnątrz byłaby za to wręcz „łysa", bez powłoki.

Od wady tej wolne są **kąpiele alkaliczne.** Odznaczają się one doskonałą wgłębnością, czyli kryją całe, nawet silnie profilowane przedmioty, ale za to są trudne do sporządzenia i niedogodne w pracy. No cóż, jak jeszcze raz możesz się przekonać, niczego na świecie nie ma za darmo i każde udogodnienie musi być opłacone jakimś trudem.

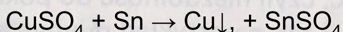
Wobec tego zapoznam Cię najpierw z **kąpielami kwaśnymi.** Podstawowym składnikiem kąpieli kwaśnej jest **siarczan cyny(II) — $SnSO_4$.** Ponieważ związek

ten jest nietrwały, nie można go kupić, musisz więc otrzymać go własnoręcznie. Istnieją dwie metody otrzymywania siarczanu cyny(II) — chemiczna i elektrolityczna.

*Metoda chemiczna* polega na wyparciu miedzi przez cynę z roztworu soli miedziowych.

W 950 $cm^3$ gorącej **wody** rozpuść 60 g **siarczanu miedzi(II) — $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$,** roztwór ten przesącz i zakwaś 50 $cm^3$ 10% **$H_2SO_4$.** Po ogrzaniu całości do temperatury 80 °C dodaj małymi porcjami, energicznie mieszając, 35 g jak najdrobniej zgranulowanej **cyny** W tym celu stopioną cynę wylejesz przez gęste sito dc wody.

Dzięki zachodzącej reakcji zgodnie z równaniem:



$$CuSO_4 + Sn \rightarrow Cu\downarrow, + SnSO_4$$

na dnie naczynia zbierze się wytrącony osad metaliczne miedzi, cyna zaś jako **$SnSO_4$** przejdzie do roztworu Początkowo niebieski roztwór $CuSO_4$ powinien się całkowicie odbarwić.

Chcąc się upewnić, czy cała miedź z roztworu została już usunięta, weź małą próbkę cieczy (2 — 3 $cm^3$; i dodaj do niej amoniaku — N**$H_3$aq.** Jeżeli pobrane próbka zawiera jeszcze miedź, zabarwi się natychmiast na ciemnoniebiesko. Jeśli po dodaniu amoniaku próbkę roztworu nie zmieni barwy, reakcja została już zakończona.

Po ochłodzeniu i odstaniu się klarowny roztwór zlej przesącz i w celu zagęszczenia odparuj z niego **100 —150** $cm^3$ wody. Tak otrzymany roztwór **siar-**

**czanu cyny(II) z kwasem siarkowym** po wprowadzeniu jeszcze dodatków, takich jak **siarczan sodu, klej stolarski** i **fenol**, już może stanowić gotową kąpiel do cynowania.

Dodatek siarczanu sodu — $Na_2SO_4$ powoduje zwiększenie przewodnictwa elektrycznego kąpieli, a tym samym ułatwia osadzanie się cyny oraz zapobiega hydrolizie $SnSO_4$.

— A jaki cel ma wprowadzenie do kąpieli kleju stolarskiego? — interesuje Cię.

Otóż cyna nakładana z kąpieli siarczanowej tworzy powłoki brzydkie, gruboziarniste, bez połysku. Dodanie substancji koloidalnej powoduje tworzenie się powłoki drobnoziarnistej, błyszczącej, bez narostów. Korzystne działanie kleju stolarskiego wielokrotnie potęguje obecność fenolu.

A oto druga, tym razem *elektrochemiczna metoda* otrzymywania $SnSO_4$.

Do 95 $cm^3$ **wody** dodaj 5 $cm^3$ stężonego **kwasu siarkowego.** W roztworze tym zawieś **anody cynowe.** Katodą może być kawałeczek **folii cynowej** lub **blachy ołowianej.** W chwili włączenia prądu rozpocznie się elektrolityczne roztwarzanie anod cynowych.

Natężenie prądu dobiera się w zależności od powierzchni folii — katody. Na 1 $cm^2$ powierzchni katody stosuje się natężenie prądu 1—2 A.

Ażeby w Twoim elektrolicie powstało odpowiednie stężenie siarczanu cyny(II), przez roztwór musisz przepuścić prąd o ładunku 3 Ah (ładunek 1 amperogodzina = 3600 kulombów).

Można powiedzieć jeszcze inaczej — aby w roztworze wytworzyć 50 g $SnSO_4$, trzeba zużyć około 20 Ah.

Podam Ci teraz skład najprostszych kąpieli do cynowania.

**Kąpiel kwaśna**

| | |
|---|---|
| siarczan cyny(II) — $SnSO_4$ | 5,4 g |
| kwas siarkowy stężony — $H_2SO_4$ | 7,5 $cm^3$ |
| fenol | 0,5 g |
| klej stolarski | 0,3 g |
| woda do objętości | 100 $cm^3$ |

Odważoną porcję kleju stolarskiego zalej na noc wodą. Następnego dnia nadmiar niewchłoniętej wody zlej, dodaj 10 $cm^3$ wrzącej wody i ogrzewaj. Gdy klej się już rozpuści, wlej fenol i całość dokładnie wymieszaj. Tak otrzymany dodatek wprowadzaj, silnie mieszając, do roztworu $SnSO_4$ z $H_2SO_4$. Kąpiel ta pracuje w temperaturze 15 — 25 °C przy gęstości prądu 2 — 2,5 A/$dm^2$ powlekanej powierzchni przedmiotów.

Jeżeli będziesz chciał siarczan cyny(II) wytwarzać metodą elektrochemiczną, to prowadź elektrolizę roztworu $H_2SO_4$ prądem o natężeniu 1 A przez 3 h, albo prądem o natężeniu 3 A przez 1 h. Następnie do tego roztworu dodaj kleju stolarskiego z fenolem i kąpiel jest już gotowa.

## Kąpiel alkaliczna

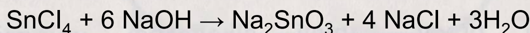
Jak już wspomniałem, kąpiel taka jest kłopotliwa do sporządzenia, ale za to swą doskonałą wgłębością spłaci Ci trud włożony w jej przygotowanie.

Podstawowym składnikiem alkalicznych kąpieli do cynowania jest **cynian sodu — $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$.**

Najprościej jest sporządzić kąpiel, posługując się gotowym, handlowym cynianem sodu. Ponieważ jednak nabycie tego związku nie jest sprawą łatwą, podam Ci dwie metody jego przyrządzania.

*Metoda chemiczna*

W 150 $cm^3$ **wody** rozpuść 50 g **chlorku cyny(IV) — $SnCl_4$** (zwróć uwagę na to, że chodzi o $SnCl_4$, a nie o $SnCl_2$). Osobno w 450 $cm^3$ **wody** rozpuść 45 g **NaOH.** Do naczynia z NaOH wlewaj małymi porcjami, stale mieszając, roztwór chlorku cyny(IV) — $SnCl_4$. W wyniku zachodzącej reakcji podwójnej wymiany powstaje **cynian sodu:**



$$SnCl_4 + 6\ NaOH \rightarrow Na_2SnO_3 + 4\ NaCl + 3H_2O$$

Tak sporządzony wodny roztwór cynianu sodu z dodatkiem **NaCl** stanowi już gotową kąpiel do cynowania. Niestety, kąpiel ta wymaga ogrzewania. Najodpowiedniejsza temperatura pracy wynosi 75°C, a gęstość prądu powinna się zawierać w granicach 0,3 —1,5 $A/dm^2$.

Zlewkę napełnij 1 $dm^3$ 1,5% wodnego roztworu **NaOH**. Ogrzej roztwór do temperatury 70 °C, powieś paski **folii cynowej** o powierzchni 1,5 $dm^2$, na przeciwległej zaś ściance zlewki zawieś **paski blachy stalowej**. Cyna będzie stanowić anodę, a stalowa blacha — katodę. Włącz prąd i jego natężenie ureguluj na 2,5 A.

Elektrolityczne roztwarzanie cyny musi trwać co najmniej 6 h, przy czym co godzinę będziesz dodawać po 6 $cm^3$ stężonego roztworu **NaOH**. Po zakończeniu elektroroztwarzania do roztworu dodaj 15 g **octanu sodu — $CH_3COONa$.**

Ostatni wreszcie zabieg to utlenianie kationów $Sn^{2+}$ do $Sn^{4+}$.

Otóż podczas roztwarzania się cyny oprócz potrzebnych nam kationów $Sn^{4+}$ powstaje pewna ilość szkodliwych dla kąpieli kationów $Sn^{2+}$. Aby się ich pozbyć, na 1 $dm^3$ roztworu dodaj 15 $cm^3$ 3% **wody utlenionej** i całość dokładnie wymieszaj. Pod wpływem działania wody utlenionej kationy $Sn^{2+}$ przechodzą w kationy $Sn^{4+}$.

Temperatura pracy kąpieli alkalicznej wynosi 70 — 85 °C, a gęstość prądu —od 0,7 do 7 A/$dm^2$.

***Obtapianie***

Jeżeli zależy Ci na tym, aby wytworzona powierzchnia była gładka i lśniąca, musisz ją poddać operacji zwanej

# OBTAPIANIE POWŁOK CYNOWYCH

**po obtapianiu przemyj benzyną**



**10 s**

**250°C**

**w garnku stopiony łój**

**obtapianiem.** Zabieg ten polega na odpowiednim ogrzaniu pocynowanych (ale **wyłącznie galwanicznie)** przedmiotów. Powłoka ulega wtedy nadtopieniu i zyskuje przez to gładkość i połysk. W technice **ob**tapianie powłok cynowych przeprowadza się w oleju palmowym.

Do Twoich celów najzupełniej wystarczający będzie **łój** albo **nafta.**

Łój lub naftę ogrzej do temperatury 246 — 254°**C** i zanurz zawieszone na drucie pocynowane przedmioty, Muszą one przebywać w tej temperaturze 5 —10 s, **po** czym je wyjmij, ochłodź i umyj na przykład benzyną

**Z gorącym łojem lub naftą nie może być żartów. Proszę więc zachowaj odpowiednią ostrożność.** Przy tej czynności uprzedzam Cię stanowczo przed dokonywaniem racjonalizacji. Ja wiem, że Tobie takie ogrzewanie w łoju czy nafcie wydaje się śmieszne. Przecież o wiele prościej — myślisz sobie — ogrzeję pocynowany przedmiot na przykład nad kuchenką lub płomieniem gazowym.

Tak postępować nie wolno. Warunkiem prawidłowego obtapiania powłoki jest zapewnienie temperatury 246 — 254 °C. Uzyskasz to tylko stosując odpowiednią kąpiel. Wszelkie ogrzewanie bezpośrednie w ogóle nie może być brane pod uwagę, gdyż nie da właściwego wyniku. Pomijając już trudności związane z utrzymywaniem temperatury w tak wąskich granicach, ogrzewanie bezpośrednie powoduje utlenianie powierzchni cyny, która wykazuje w takich okolicznościach tendencję do skupiania się pod postacią kropelek.

### *O cynowaniu i o... Cyganach*

Może się zdarzyć, że swoimi udanymi doświadczeniami i pokazami zdobyłeś już sobie w najbliższym otoczeniu sławę praktycznego chemika. Nie można więc wykluczyć, że właśnie do Ciebie zwróci się ktoś z prośbą o pomoc w odnowieniu starego samowaru. Oczywiście będzie przy tym wiele różnych prac mechanicznych polegających głównie na prostowaniu pogiętej blachy, co naturalnie nie należy do chemika. Jednak następną czynnością będzie oczyszczenie, wypolerowanie i zakonserwowanie samowara wykonanego najczęściej z blachy mosiężnej lub miedzianej. Sądzę, że z tymi czynnościami dasz sobie radę*. Rzecz w tym, że na tych czynnościach nie kończą się prace renowacyjne związane z samowarem. Przecież jeżeli samowar ma być użytkowany zgodnie ze swoim przeznaczeniem, to jego wnętrze musi, powtarzam wyraźnie — musi, zostać pokryte cyną.

I w tym miejscu następuje właśnie apel do Twego rozsądku. Po lekturze rozdziału poświęconego cynie nie daj się ponieść fantazji i nadmiernej pewności siebie. Wnętrze samowara to nie sprzączka, haczyk czy nakrętka. Teraz pracę należy bezwzględnie powierzyć fachowcowi. Galwaniczne cynowanie wnętrza samowara może

---

'Mogą Ci w tym pomóc wiadomości zawarte w książkach:
Sękowscy A. i S. *Metale w naszym domu,* WNT 1988 r.
Sękowscy A. i S. *Chemia dla kolekcjonera amatora,* NK 1989 r.



wykonać tylko wyspecjalizowany zakład, bo konieczne jest do tego odpowiednie oprzyrządowanie, przede wszystkim specjalnie profilowane wewnętrzne anody.

Natomiast od wieków niezrównanymi mistrzami w sztuce ogniowego cynowania wszelkich naczyń, przede wszystkim kotłów, byli i nadal pozostają Cyganie.

— Jak oni to robią? — pytasz zaskoczony i zdziwiony.

Pozornie zupełnie prosto. Przeznaczone do cynowania naczynie, po oczyszczeniu, ogrzewają w żarze węgla drzewnego do odpowiedniej temperatury, a następnie posypują wnętrze mieszaniną rozdrobnionej **cyny z salmiakiem** i pocierają pakułami. Cyna się topi, salmiak ostatecznie oczyszcza powierzchnię, która natychmiast zostaje pokryta warstewką cyny.

Proste, prawda? Ale tylko pozornie. Za tą prostotą kryją się wieki bezcennego doświadczenia przekazywanego z ojca na syna.

Dlatego właśnie stanowczo odradzam Ci konkurowanie z kunsztem Cyganów w dziedzinie ogniowego cynowania tą metodą. Popularnie czynność ta zwana jest pobielaniem. Jest mi wiadome, że Cech Rzemiosł Metalowych w Warszawie dysponuje adresami Cyganów specjalistów w tej branży.

## CZAS SIĘ JUŻ POŻEGNAĆ

Opisałem Ci już przed chwilą wszystko, co się dało o cynowaniu przedmiotów. Ty przeczytałeś do końca ostatnią stronę rozdziału poświęconego cynie, więc właściwie moglibyśmy powiedzieć sobie:

— Cześć — i pójść każdy w swoją stronę.

— Sądzę, że takie postępowanie nie byłoby w porządku zarówno z mojej, jak i Twojej strony. Wieloletnia nasza znajomość do czegoś nas przecież zobowiązuje.

Winieneś mi na przykład odpowiedź na pytanie: czy czytając tę książeczkę mogłeś jedynie podróżować palcem po mapie?

— ?

Nie rozumiesz, skąd się tu wzięło takie geograficzne pytanie.

Odpowiadam. Tym razem pisząc, znów mieszkałem w pięknym zakątku mazurskim. Nagle stwierdziłem, że

zapomniałem zabrać podręcznik do chemii organicznej. Wyprawiłem się więc do biblioteki do zamku nidzickiego. Znalazłem tam miłą panią bibliotekarkę i potrzebne książki. A przy okazji spotkałem się z grupą młodzieży. To właśnie w trakcie naszej rozmowy jedna z Twoich koleżanek powiedziała:

— Czytanie książek z serii „Chemia dla Ciebie" przypomina mi częste podróżowanie palcem po mapie lub globusie.

Po chwili wytłumaczyła to dokładnie:

— Nie mam odpowiednich środków, nie mogę na prawdę wyjechać na przykład do Nepalu, aby zwiedzić jego egzotyczną stolicę — Katmandu. Każdy jednak przy odrobinie fantazji może wodząc palcem po mapie odbyć podróż, a dobre fotografie i opisy uczynią ją bardziej atrakcyjną.

Takiego właśnie porównania użyła młoda chemiczka. — Ciekawe, czy podzielasz jej pogląd?



Wiem, że nie w każdym domu można mieć własny kącik chemiczny. I trudności z nabyciem odczynników, czy nawet podstawowego sprzętu laboratoryjnego są mi doskonale znane. Prowadzę przecież sam dużą, prawdziwą pracownię. Chodzę do skle-

pów, rozglądam się często po pustych półkach...

Jednak z długoletniego doświadczenia wiem, że na trudności odczynnikowo-sprzętowe chemicy amatorzy eksperymentu reagują różnie. — Część z nich od razu się zniechęca i po prostu rzuca książkę w kąt nie dokończywszy jej czytania. No cóż — mała strata, krótki żal. Widocznie nie są odpowiednim materiałem na przyszłych chemików.

Spora jednak grupa zaciska zęby i pokonuje niemiłe i niemałe przeszkody, prędzej czy później realizuje swój cel i stwarza własne domowe laboratorium często dosłownie z niczego. Jest już gdzie realizować swoją pasję — eksperymentowanie.

Pozostaje jeszcze trzecia grupa, nazwałbym ją grupą sympatyków chemii. Dla nich żywię szczerą sympatię i uznanie. Ci nie mają chwilowo, z różnych na prawdę obiektywnych powodów, możliwości eksperymentowania. Czytają książeczki z serii „Chemia dla Ciebie" oraz podobne i w swej wyobraźni przeprowadzają opisane doświadczenia, przeżywają je po prostu. To ich właśnie miała na myśli na spotkaniu w Nidzicy nasza koleżanka mówiąc o podróżowaniu palcem po mapie.

To przecież jasne, że nie każdy zafascynowany urokami Dalekiego Wschodu może się wybrać do Nepalu, Indii czy Chin. Jednak każdy, kto prawdziwie interesuje się kulturami tej części świata, może znaleźć i przeczytać wiele książek na te tematy, zobaczyć filmy, wziąć udział w prelekcjach i spotkaniach z uczestnikami wypraw.

Podobnie jest i z chemią. Skoro Cię ona rzeczywiście

pasjonuje, a chwilowo nie możesz jeszcze założyć własnego laboratorium, to czytaj i zbieraj wiadomości, wskazówki i zaczynaj od najskromniejszych doświadczeń. Są przecież i takie.

Wbrew pozorom wiele i to bardzo potrzebnych, a zdawałoby się zupełnie niedostępnych związków znajduje się w zasięgu Twojej ręki. Zbierając materiały do książeczki *Pierwiastki w moim laboratorium — ciąg dalszy* aż sam byłem zaskoczony. Przyznasz przecież, że związki złota, tytanu, wolframu, kobaltu czy ceru, to brzmi egzotycznie, niedostępnie, wprost sięga krainy marzeń. A jednak...

Trzeba tylko innym, uważnym okiem rozglądać się dokoła. Tranzystory ze złomu telewizorów, zwykła biała farba, przepalona żarówka czy kamień do zapalniczki, to są właśnie Twoje surowce zawierające „egzotyczne" metale. Podobnych przykładów mógłbym podać więcej, ale chwilowo się wstrzymam. Znajdziesz je dokładnie opisane w następnej, już przygotowanej książce z naszej wspólnej serii.

Na okres między tymi spotkaniami podam Ci tytuły książek. Poszukaj ich w bibliotekach. Przypuszczam, że Cię zainteresują.

Raaf H. *Chemia całkiem prosta.* WNT, 1986

Lewandowski R. *Pracownia preparatyki nieorganicznej.* WSiP, 1975

Kapuściński R. *Wędrówka w krainę chemii.* WSiP, 1980

Sieńko M.J., Piane R.A. *Chemia, podstawy i własności.* WNT, 1980

Wranglen G. *Podstawy korozji i ochrony metali.* WNT, 1975

Mantell C.L. *Elektrochemia przemysłowa.* WNT, 1965

*Technologia chemiczna nieorganiczna.* Praca zbiorowa. WNT, 1975

Wreszcie, jak to robię na końcu każdej książeczki, przypominam, że gdy natrafisz na tak trudne problemy, że nie poradzisz sobie z nimi nawet po rozmowie z nauczycielem i przejrzeniu wszystkich dostępnych podręczników, to pisz na adres:

*Redakcja ,,Młodego Technika"*
*Dział Łączności z Czytelnikami*
*00-950 Warszawa, Spasowskiego 4*

Nie zasypuj jednak Redakcji lawiną pytań. Zadaj jedno, no może dwa — te najważniejsze. Pisz, proszę, treściwie i wyraźnie. Na listy nabazgrane niestety odpowiedzi nie dostaniesz.

Cześć.

P.S. Byłbym zapomniał. Gdy pisałem pierwszą książkę z tej serii, to przy sąsiednim, niższym biureczku Twój starszy kolega przedsiębrał palcem po globusie podróże do Nepalu. Minęło wiele lat. Niedawno dostałem od niego pozdrowienia z Katmandu.

## *SPIS ROZDZIAŁÓW*

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne
Warszawa 1991
Wydanie pierwsze. Nakład 19 820+180 egz.
Arkuszy wydawniczych 10,93; arkuszy drukarskich 8,5
Papier offset kl. V, 70 g.
Oddano do składania dnia 19 maja 1989 r.
Podpisano do druku dnia 22 listopada 1990 r.
Druk ukończono w styczniu 1991 r.
Pabianickie Zakłady Graficzne
Zam. 285/1101/89

K s i ą ż k i  z  s e r i i  „Chemia dla Ciebie”

***Moje laboratorium, część I i II***
***Ciekawe doświadczenia, część I i II***
***Pierwiastki w moim laboratorium***
***Elementarz chemii organicznej***
***Elektrochemia dc mowa***
***Fotochemia domowa***
***Z tworzywami sztucznymi na ty***
***Bazar chemiczny***
***Drugi bazar chemiczny***
***Na przełaj przez chemię***

ISBN 83 - 02 - 04064 - 9